



Universidade de Aveiro
2011

Departamento de Química

**NUNO MIGUEL
CERQUEIRA CRUZ**

**CONTAMINAÇÃO DE SOLOS AGRÍCOLAS NUMA ÁREA
URBANA EM PORTUGAL**



Universidade de Aveiro
2011

Departamento de Química

**NUNO MIGUEL
CERQUEIRA CRUZ**

CONTAMINAÇÃO DE SOLOS AGRÍCOLAS NUMA ÁREA URBANA EM PORTUGAL

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica e Garantia da Qualidade, realizada sob a orientação científica da Doutora Sónia Alexandra Morais Rodrigues, Estagiária em Pós-doutoramento do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coorientação da Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

A ti avô velhinho...

O júri

Presidente

Prof. Doutor Artur Manuel Soares da Silva
professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Miguel Pedro de Freitas Barbosa Mourato
professor Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

Doutora Sónia Alexandra Morais Rodrigues
estagiária em Pós-Doutoramento do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof^a. Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira
professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Desejo expressar o meu mais sincero reconhecimento à Doutora Sónia Rodrigues, estagiária em Pós-Doutoramento, orientadora desta dissertação. Agradeço a valiosa orientação científica ao longo deste trabalho, assim como toda a disponibilidade, tranquilidade, amizade e a confiança depositada em mim.

À Professora Eduarda Pereira, coorientadora desta dissertação. Agradeço a sua valiosa orientação científica e todos os ensinamentos que me transmitiu ao longo de todo o meu percurso universitário.

À Cláudia Coelho, bolsista de investigação o meu mais que sincero muito obrigado por tudo. Agradeço toda a ajuda preciosa, as dicas certas, todo o apoio ao longo deste trabalho e todos os bons momentos vividos no laboratório.

À Sónia Lopes, a minha fonte de inspiração, por toda a força e apoio que tornaram todo este processo mais simples. Um obrigado muito sentido por todo o incentivo, pelas dicas valiosas e por todo o amor e presença quando foram mais precisos.

Aos meus pais, duas das pessoas mais importantes na minha vida, que sempre me transmitiram a confiança necessária para continuar o meu percurso académico e que sempre me deram uma palavra de coragem e incentivo para nunca desistir dos meus sonhos.

Aos meus avós, pelo apoio incondicional e por toda a força que me transmitiram ao longo desta dissertação.

A todos os colegas de laboratório, um muito obrigado por todas as dicas e ajuda quando necessárias. Todos vocês transformam o laboratório num local ideal de trabalho, onde reina a boa disposição e o espírito de ajuda. Obrigado!

Ao Paulo e Ricardo, meus companheiros de casa, pela força e amizade demonstrada em todos os momentos vividos ao longo desta dissertação. Muito obrigado!

A todos aqueles que de algum modo estiveram presentes e que sempre me incentivaram a “crescer” como Químico Analítico.

Palavras-chave

Contaminação do solo, solo urbano, solo industrial, elementos potencialmente tóxicos, transferência solo-planta, forragens animais, agricultura urbana.

Resumo

Atualmente verifica-se uma preocupação crescente com a qualidade do solo, visto este ser um fator crucial para a produção de alimentos seguros e de qualidade. Com base nesta preocupação, esta dissertação teve como principal objetivo avaliar e comparar a concentração de elementos potencialmente tóxicos (PTEs) em solos e plantas de uma área urbana em Portugal (Grande Porto) com os valores encontrados numa área industrial (Complexo Químico de Estarreja). Outro objetivo deste trabalho foi avaliar a fração de PTEs disponível para as plantas e determinar quais as propriedades do solo que afetam esta disponibilidade. Finalmente, pretendeu-se avaliar se o conteúdo de PTEs presente nos solos das áreas em estudo constituem um potencial risco para a saúde animal e humana, através da transferência de contaminantes de solo para forragens animais e subsequente entrada de contaminantes na cadeia alimentar terrestre.

Os resultados obtidos nesta dissertação demonstraram que o nível de As, Ba, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos e forragens da área industrial foram geralmente superiores aos da área urbana. Para o Co e Cr foram obtidas concentrações superiores nos solos da área urbana relativamente à área industrial. Estes valores não se traduziram em diferenças significativas nos respetivos conteúdos das plantas. No entanto, tendo em conta a toxicidade destes elementos, em particular do Cr, será importante no futuro averiguar em maior detalhe a origem desta contaminação. A inclusão das propriedades do solo em funções empíricas de transferência solo-planta de PTEs revelaram que o pH e o carbono orgânico permitem melhorar as estimativas do conteúdo nas plantas para a maioria dos elementos em estudo.

No futuro deverá definir-se um programa de monitorização da qualidade de produtos agrícolas provenientes de áreas urbanas em Portugal, que inclua também outros produtos hortícolas diretamente utilizados na alimentação pelo Homem.

Keywords

Soil contamination, urban soil, industrial soil, potentially toxic elements, plant uptake, animal feed, urban agriculture.

Abstract

Nowadays, there is an increasing concern about soil quality, necessary for the production of safe and high quality food. The main objective of this study was to evaluate and compare the concentrations of potentially toxic elements (PTEs) in soils and plants from an urban area in Portugal (Porto and suburbs) with those from an industrial area (Complexo Químico de Estarreja). This work was also focused on the evaluation of the fraction of PTEs that is available for plants and on the analysis of soil properties that affect this availability. Finally, this work focused on the analysis of potential risks to the animal and human health deriving from the transfer of soil contaminants into animal feed and subsequent transfer into the terrestrial food chain at the study areas.

Results obtained showed that the levels of As, Ba, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn in soils and feed crops from the industrial area were generally above those of the urban area. For Co and Cr higher soils levels were observed at the urban soils compared to the industrial ones. Although these higher soil levels were not reflected by higher plant contents at the urban area; given the toxicity of these elements (particularly Cr) it is important to better understand the source of contamination. The inclusion of the properties of the soil in the empirical functions to predict plant contents of PTEs from their respective soil contents revealed that pH and organic carbon generally allow the improvement of predictions for the majority of the studied elements.

In the future it is important to set a monitoring program for the quality and safety of agricultural products produced at urban areas in Portugal. Such programs should also include additional horticulture products used for human consumption (such as vegetables).

Índice

1. INTRODUÇÃO	3
1.1. O RECURSO SOLO EM ÁREA URBANAS	3
1.2. IMPACTO DA URBANIZAÇÃO NA QUALIDADE DO SOLO	4
1.3. COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DO SOLO	6
1.4. PRESENÇA DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS (PTES) EM SOLOS URBANOS	9
1.5. DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS NO SOLO - FRAÇÃO INERTE, REATIVA E DISPONÍVEL	18
1.6. FRACIONAMENTO DE PTES NOS SOLOS: MÉTODOS DE EXTRAÇÃO QUÍMICA	19
1.7. TRANSFERÊNCIA SOLO-PLANTA DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS	22
1.8. TRANSFERÊNCIA DE PTES AO LONGO DA CADEIA ALIMENTAR TERRESTRE	25
1.9. OBJETIVOS	28
2. MATERIAL E MÉTODOS	31
2.1. ORIGEM DAS AMOSTRAS DE SOLOS E PLANTAS	31
2.2. PROCEDIMENTO DE RECOLHA DE AMOSTRAS DE SOLOS E PLANTAS	34
2.3. PREPARAÇÃO E ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS DE SOLOS E PLANTAS	35
2.4. ANÁLISE DOS SOLOS E PLANTAS	35
2.4.1. DETERMINAÇÃO DO PH CaCl_2 NAS AMOSTRAS DE SOLO	36
2.4.2. DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO NAS AMOSTRAS DE SOLO	36
2.4.3. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DO SOLO	37
2.4.4. DETERMINAÇÃO DOS CONTEÚDOS “PSEUDO-TOTAIS” DE PTES NAS AMOSTRAS DE SOLO	37
2.4.5. DETERMINAÇÃO DOS CONTEÚDOS TOTAIS DE PTES NAS AMOSTRAS DE PLANTAS	38
2.4.6. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DISPONÍVEL DE PTES NOS SOLOS: EXTRAÇÃO COM CLORETO DE CÁLCIO (0,01 M CaCl_2)	38
2.5. ESPETRÓMETRO DE MASSA COM FONTE INDUTIVA DE PLASMA (ICP-MS)	39
2.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	40
2.7. DERIVAÇÃO DE FUNÇÕES EMPÍRICAS	41
3. RESULTADOS	45
3.1. PROPRIEDADES DAS AMOSTRAS DE SOLO RECOLHIDAS	45
3.2. CONTEÚDO “PSEUDO-TOTAL” DE PTES NAS AMOSTRAS DE SOLOS	50
3.3. CONTEÚDO DISPONÍVEL DE PTES NAS AMOSTRAS DE SOLOS	58
3.4. CONTEÚDO TOTAL DE PTES NAS AMOSTRAS DE PLANTAS	61
3.5. AVALIAÇÃO DA POTENCIAL RELAÇÃO ENTRE O CONTEÚDO “PSEUDO-TOTAL” DE PTES NO SOLO E O SEU RESPECTIVO CONTEÚDO TOTAL NAS PLANTAS	68
3.6. AVALIAÇÃO DA POTENCIAL RELAÇÃO ENTRE O CONTEÚDO DISPONÍVEL DE PTES NO SOLO E O SEU RESPECTIVO CONTEÚDO TOTAL NAS PLANTAS	72
3.7. AVALIAÇÃO DO PAPEL DAS PROPRIEDADES DO SOLO NO CONTROLO DAS CONCENTRAÇÕES DE PTES NA SOLUÇÃO DO SOLO (FRAÇÃO DISPONÍVEL)	75
3.8. AVALIAÇÃO DO PAPEL DAS PROPRIEDADES DO SOLO NO CONTROLO DAS CONCENTRAÇÕES DE PTES NAS PLANTAS	77
3.9. AVALIAÇÃO DA RELAÇÃO EXISTENTE ENTRE O CONTEÚDO DISPONÍVEL DE PTES NOS SOLOS E RESPECTIVAS CONCENTRAÇÕES DE PTES NAS PLANTAS	79
4. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

Capítulo *1*

Introdução

1. Introdução

1.1. O recurso solo em áreas urbanas

O solo é muitas vezes definido como a camada mais superficial da crosta terrestre, a interface entre a atmosfera, hidrosfera e geosfera, e assegura várias funções vitais. Trata-se de um recurso complexo, dinâmico e não renovável (Kabata-Pendias e Pendias, 2001). É um meio heterogêneo constituído por materiais sólidos, ar, água e organismos vivos. O solo é um importante reservatório de nutrientes, servindo de suporte ao crescimento de plantas e a diversos processos biológicos. Este recurso tem também uma significativa influência sobre a qualidade do ar, ao nível das trocas com a atmosfera, e tem um papel fulcral no que se refere à infiltração, ao armazenamento e à qualidade da água (Costa, 1999; Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

O solo é também um componente fundamental dos ecossistemas urbanos, contribuindo direta ou indiretamente para a qualidade de vida dos residentes em cidades. O solo urbano é um meio com características muito peculiares, que o distinguem de outros tipos, tais como o agrícola ou o florestal (Thornton, 1991; Paterson *et al.*, 1996). O solo de uma cidade desempenha várias e importantes funções, desde funções de suporte de infraestruturas, de funções recreativas e de lazer (parques e jardins), de funções estéticas e paisagísticas, até à preservação da qualidade do ar, da água e da biodiversidade. O solo é também a base da cadeia alimentar terrestre sendo a sua qualidade um fator crucial para a produção de alimentos seguros e de alta qualidade (Costa, 1999; Franz, 2008; Vrščaj *et al.*, 2008; Ajmone-Marsan e Biasioli, 2010; Luo *et al.*, 2011).

Encontrar uma definição de solo urbano é uma tarefa que se reveste de uma enorme complexidade. Vários tipos de solo podem ser encontrados em áreas urbanas. Desde “solos naturais”, relativamente inalterados (como é o caso de alguns parques) e cujas características os aproximam daqueles em áreas florestais ou mesmo áreas agrícolas, até solos que por terem sido sujeitos a grandes perturbações e pressões, se poderão considerar “antropogénicos” (Kelly e Thornton, 1996). O solo de uma área urbana nem sempre é originalmente proveniente do local onde se encontra. As movimentações deste recurso numa cidade são comuns, nomeadamente aquando do “revestimento” de determinadas áreas para a formação de jardins e zonas verdes. A construção de infraestruturas e vias de comunicação está também muitas vezes associada à movimentação de grandes massas de

solo. Além disto, estes são recetáculos de grandes quantidades de metais e compostos orgânicos, provenientes de diversas fontes tais como a indústria, o tráfego automóvel (Manta *et al.*, 2002; Madrid *et al.*, 2002) e da manipulação de fertilizantes e pesticidas. No passado, o uso e manipulação de solos poluídos conduziram a situações ambientais inaceitáveis e comportaram elevados custos de remoção e remediação. As várias pressões exercidas sobre o solo urbano, associadas à influência do clima e outros fatores naturais, vão ter um impacto muito significativo ao nível das suas características físicas, químicas e biológicas.

A qualidade e o estado de preservação ou degradação do recurso solo têm impactos significativos, nomeadamente ao nível da saúde humana (Ajmone-Marsan e Biasioli, 2010). O conceito de qualidade do solo, em particular em áreas urbanas, tem dividido a comunidade científica. Parece no entanto consensual, que qualquer definição de qualidade do solo não pode ser dissociada das funções que ele desempenha, ou melhor dizendo, está intrinsecamente ligada ao uso a que este se destina. Este conceito estabelece um elo muito importante entre a avaliação da qualidade do solo e o desenvolvimento de sistemas de informação (robustos, transferíveis e adaptáveis) e os processos de gestão deste recurso. Desta forma, a monitorização da qualidade do solo surge como uma ferramenta importante para a sua gestão sustentável, e em particular para o planeamento das áreas urbanas.

1.2. Impacto da urbanização na qualidade do solo

A Europa é um dos continentes mais urbanizados a nível mundial. Um estudo realizado em 2006 estimou que aproximadamente 75% da população europeia vive em áreas urbanas e que no ano 2020 este número poderá ascender aos 80% (European Environment Agency, 2006). Em Portugal o crescimento de áreas urbanas é particularmente significativo em cidades costeiras, como é o caso das duas áreas metropolitanas de Lisboa e Porto. No ano de 2000, 50% das áreas urbanas em Portugal foram localizadas a uma distância máxima de 13 Km da costa, o que corresponde a 13% da área total do país (European Environment Agency, 2006).

O impacto desta rápida urbanização na qualidade dos solos urbanos tem sido um dos temas mais debatidos e estudados nos últimos anos, devido à extrema importância que estes apresentam para a saúde e o bem-estar dos habitantes (Madrid *et al.*, 2002; Manta *et*

al., 2002; Brown, 2003; Chen *et al.*, 2005; Markiewicz-Patkowska *et al.*, 2005; European Environment Agency, 2006; Madrid *et al.*, 2006; Ajmone-Marsan e Biasioli, 2010; Ghariani *et al.*, 2010; Wei e Yang, 2010; Luo *et al.*, 2011). As atividades antropogénicas são fatores determinantes em áreas urbanas e têm impactos significativos ao nível da poluição de águas subterrâneas e superficiais, do acréscimo da produção de resíduos e da contaminação dos solos. A influência da atividade humana é um fator decisivo e que influi largamente na qualidade ambiental do solo urbano. O solo em ambiente urbano está sujeito a perturbações frequentes, relacionadas sobretudo com a construção/manutenção de infraestruturas (edifícios, estradas, parques de estacionamento, passeios e zonas pedonais, infraestruturas de sistemas de abastecimento de água e drenagem de águas residuais, obras de electrificação, entre outros) e à construção/conservação de jardins, parques e zonas públicas de lazer (movimentação e substituição de massas de solo, fertilização e uso de pesticidas). A compactação, a impermeabilização e a contaminação são alguns dos principais problemas associados à qualidade ambiental do solo em áreas urbanas.

Em ambientes urbanos a contaminação do solo resulta em grande medida da deposição atmosférica de contaminantes e tem origem fundamentalmente no tráfego automóvel e em atividades industriais (passadas ou presentes). A lixiviação de superfícies contribui também para um acréscimo da poluição. A análise da contaminação do solo urbano está associada não só à avaliação da concentração de substâncias contaminantes, mas também à perceção do seu comportamento no meio urbano e dos riscos a ela associados, nomeadamente em termos de exposição humana. O ambiente urbano deve assim ser visto como um ecossistema onde este recurso assume funções peculiares, simultaneamente como fonte e dissipador de poluição. A preocupação com a saúde humana deve-se principalmente ao risco associado às concentrações de elementos potencialmente tóxicos (PTEs) nos solos urbanos. Este risco está relacionado com a exposição direta a PTEs no solo (por meio de inalação, ingestão e contacto dérmico), bem como a entrada na cadeia alimentar através da absorção pelas plantas (Abrahams, 2002; Ajmone-Marsan e Biasioli, 2010; Luo *et al.*, 2011). A informação relativa à qualidade e gestão sustentável do solo, particularmente em áreas urbanas, é ainda escassa e relativamente fragmentada (Hossack *et al.*, 2004). A regulamentação da qualidade do solo urbano é, em alguns países inexistente. Não estão definidas metodologias comparáveis e reprodutíveis para a avaliação da sua qualidade em áreas urbanas, com vista a uma gestão sustentável deste recurso, embora

esta possa vir a ter no futuro um impacto significativo no que se refere ao planeamento urbano.

1.3. Composição e propriedades do solo

Os solos são constituídos na sua maioria por matéria mineral sólida, à qual até profundidade variável, está associada a matéria orgânica. A matéria mineral sólida do solo engloba em quantidades extremamente variáveis, fragmentos de rocha, minerais primários como o quartzo e o feldspato e minerais secundários como por exemplo os minerais de argila, óxidos de alumínio, manganês e ferro e os carbonatos de cálcio e magnésio. A matéria orgânica do solo é constituída por organismos vivos, húmus e matéria morta. Estes componentes sólidos são geralmente agrupados sob a forma de agregados, criando assim um sistema interligado de espaços vazios (poros) de vários tamanhos, cheios de água ou ar. O solo contém proporções variáveis de água com substâncias dissolvidas (solução do solo) e ar (atmosfera do solo). A quantidade de substâncias dissolvidas na solução do solo, bem como a composição da atmosfera do solo e as suas proporções relativas podem variar num curto espaço de tempo (Alloway, 1995; Costa, 1999).

Quando presentes no solo, os PTEs (metais e metaloides) podem encontrar-se tanto em solução como na fase sólida (por exemplo, estabelecendo ligações iónicas com a matéria orgânica e minerais). Esta partição sólido:solução é influenciada pelas propriedades do solo como o pH (Kalis *et al.*, 2007). A concentração total de um PTE no solo inclui a soma da concentração de metais ligados às partículas sólidas e da concentração de metais em solução.

O solo apresenta diversas propriedades físicas que se relacionam com o tamanho e a forma das partículas, a textura, a mineralogia, a densidade, a porosidade, a permeabilidade, a estrutura, a temperatura, a humidade, e a cor. Para além das propriedades físicas, apresenta também variadas propriedades físico-químicas, como o pH, a capacidade de troca catiónica, a % de matéria orgânica, o potencial redox e o conteúdo de óxidos de ferro, alumínio e manganês (Elis e Mellor, 1995; Gerrard, 2000).

Seguidamente é feita uma descrição mais detalhada das propriedades físico-químicas acima mencionadas e da sua influência na partição sólido:solução de PTEs no solo.

✓ pH

O pH do solo refere-se à concentração de H^+ presente na solução do solo, que está permanentemente em equilíbrio com partículas do solo carregadas negativamente (Alloway, 1995). Os solos apresentam frequentemente valores de pH entre 4 e 8,5. De uma forma geral, os valores do pH do solo tendem a ser menores em regiões húmidas (pH = 5-7) e ligeiramente superiores em regiões áridas (pH = 7-9) (Rodrigues, 2005).

O pH do solo tem um impacto relevante sobre os processos e a dinâmica dos elementos nos solos e ao mesmo tempo é um indicador da qualidade do solo. Geralmente, os metais que tendem a formar catiões em solução (como por exemplo o Cd^{2+} ou o Zn^{2+}) apresentam maior mobilidade para valores de pH baixos, devido à competição entre o catião metálico e o ião H^+ pelas superfícies reativas do solo (neste caso, superfícies de carga negativa) (Alloway, 1995; Rodrigues, 2005).

✓ Capacidade de troca catiónica (CTC)

A CTC indica a capacidade do solo em reter iões carregados positivamente ou a capacidade de trocar catiões com a solução do solo. A troca catiónica caracteriza-se por ser um processo reversível, estequiométrico e seletivo, uma vez que se verifica uma seletividade ou preferência por parte do adsorvente para certos iões presentes na solução. Os iões do solo mais vulgarmente envolvidos em troca catiónica são o Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ (Alloway, 1995; Rodrigues, 2005).

A maioria dos metais da solução do solo encontra-se geralmente na forma catiónica e portanto a sua adsorção depende da densidade de cargas negativas existentes na matriz sólida do solo (Alloway, 1995). As cargas eléctricas negativas existentes nos constituintes dos solos podem ser derivadas de minerais de argila, matéria orgânica e alguns óxidos metálicos. A matéria orgânica do solo também tem um importante contributo para a CTC devido à sua elevada capacidade adsortiva (Alloway, 1995).

A CTC pode ser usada como um bom indicador do potencial de retenção de catiões nos solos e pode também fornecer informações importantes sobre o estado do solo e o seu potencial para a retenção ou lixiviação de contaminantes (Rodrigues, 2005).

✓ **Minerais de argila**

Um mineral de argila consiste na repetição das unidades de um átomo de silício rodeado por átomos de oxigênio (formando um tetraedro) ou um átomo de alumínio, magnésio ou de ferro rodeado por átomos de oxigênio e grupos hidroxilos (formando um octaedro). Alguns dos tipos mais comuns de minerais de argila são a Caulinite, a Illite, e a Esmeectite (Alloway, 1995; Rodrigues, 2005).

A percentagem de argila de um solo determina a sua textura. A presença de minerais de argila contribui para a definição das propriedades físico-químicas do solo, em particular para a definição da CTC. As argilas são uma fonte significativa de superfícies carregadas negativamente contribuindo, portanto, para a retenção de catiões na fração sólida de um solo, através de forças eletrostáticas (Alloway, 1995; Rodrigues, 2005).

✓ **Matéria orgânica**

A quantidade e o tipo de matéria orgânica podem variar consideravelmente em diferentes solos (Alloway, 1995). A composição da matéria orgânica no solo é tipicamente 44-53% C, 3,6-5,4% H, 1,8-3,6% N e 40-47% O (Alloway, 1995). A matéria orgânica pode ser dividida em substâncias húmicas e não-húmicas. Tradicionalmente, a matéria orgânica pode ser separada em três frações no laboratório: humina, que é insolúvel em meio ácido e alcalino; ácidos húmicos, que são solúveis em meio alcalino e insolúveis em meio ácido e ácidos fúlvicos, que são solúveis em ambos os meios (Alloway, 1995).

A matéria orgânica do solo pode reagir com catiões metálicos em solução, formando complexos ou interagir com os minerais de argila e óxidos de ferro, manganês e alumínio formando agregados estáveis, provocando assim mudanças nas propriedades do solo. A estabilidade dos complexos formados em solos com pH = 5 é ordenada do seguinte modo para os metais mais frequentemente estudados em solos: Cu > Pb > Zn > Cd (Rodrigues, 2005).

✓ **Potencial redox**

Os equilíbrios redox de um solo são controlados pela atividade de eletrões livres no meio aquoso (solução do solo). Estes equilíbrios podem ser expressos quer pelo valor de pE

(o logaritmo negativo da atividade de elétrons) ou pelo Eh (a diferença de potencial entre um eletrodo de Pt e um eletrodo padrão de H) (Alloway, 1995).

O valor do potencial redox (Eh) dá indicação se as condições existentes no solo são oxidantes ou redutoras. Os solos com condições oxidantes apresentam valores entre 300-800 mV. A cor do solo também é considerada um bom indicador, sendo que os solos com cor vermelha e castanha apresentam geralmente condições oxidantes, já a cor azul esverdeada e cinza indica frequentemente solos com condições redutoras (Alloway, 1995).

As condições de oxidação-redução combinadas com valores de pH têm um efeito importante nas quantidades de óxidos hidratados nos solos e na capacidade de adsorção de aniões e catiões (Rodrigues, 2005).

✓ **Óxidos de ferro (Fe), alumínio (Al) ou manganês (Mn)**

Os óxidos de Fe, Al ou Mn, desempenham um papel importante no comportamento químico de PTEs nos solos. Ocorrem normalmente associados às argilas (Alloway, 1995). Os óxidos de Fe hidratados tendem a ser os mais abundantes de todos os óxidos existentes no solo. Para valores de pH baixos, podem desenvolver-se cargas positivas na superfície dos óxidos hidratados de ferro ou alumínio, contribuindo para a retenção de aniões na fração sólida do solo (Alloway, 1995). As condições redox juntamente com o valor de pH do solo apresentam um efeito considerável sobre a quantidade de óxidos de Fe, Al e Mn nos solos, tendo também influência sobre a capacidade de adsorção de catiões e aniões.

1.4. Presença de elementos potencialmente tóxicos (PTEs) em solos urbanos

Os solos urbanos encontram-se sujeitos de forma contínua à acumulação de contaminantes provenientes maioritariamente de fontes antropogénicas, como é o caso da intensa atividade industrial, da produção de energia e de combustíveis e do intenso tráfego rodoviário (Wei e Yang, 2010). Os contaminantes do solo mais comuns incluem-se nas categorias de contaminantes orgânicos (como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, bifenilos policlorados ou pesticidas) e de contaminantes inorgânicos. Os contaminantes inorgânicos considerados passíveis de causar risco para plantas, organismos do solo ou para o Homem são muitas vezes referidos como PTEs (Alloway, 1995; Ajmone-Marsan e Biasioli, 2007; Fabietti *et al.*, 2010). Alguns PTEs como o As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e o Zn são frequentemente incluídos em estudos de contaminação de solos. A acumulação excessiva

destes elementos nos solos através das várias fontes referidas anteriormente pode resultar em efeitos nocivos para diversos organismos do solo, podendo também levar à sua absorção pelas plantas (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kasassi, 2008).

Seguidamente é feita uma breve descrição dos elementos em estudo neste trabalho (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e o Zn) no que diz respeito às principais fontes de contaminação, ao seu comportamento nos solos, às funções que estes podem desempenhar nas plantas, assim como aos problemas causados quando presentes em elevadas concentrações.

Arsénio (As)

O As é um elemento cuja concentração na crosta terrestre varia normalmente entre os 0,5 e 2,5 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Uma estimativa efetuada por Kabata-Pendias e Mukherjee (2007) indica que a concentração média de As em solos não contaminados é de 5 mg kg⁻¹. Estes valores podem variar devido a alterações nas mais variadas fontes de contaminação de As, como as diversas atividades industriais (por exemplo as indústrias de processamento de metais e os trabalhos que tenham por base a utilização de minerais de S e P), a combustão de carvão e a utilização de herbicidas contendo As (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Quanto ao comportamento deste elemento no solo, vários autores indicam que processos de sorção na matriz sólida podem ser influenciados pelo pH, assim como pelo potencial redox (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). A sua mobilidade nos solos é afetada pelo conteúdo de óxidos de Fe e Al (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Os compostos de As mais comuns nos solos são AsO₂⁻, AsO₄⁻³, HAsO₄⁻² e H₂AsO₃⁻. Estes compostos são os predominantes na solução do solo, embora os catiões As³⁺ e As⁵⁺ também possam ocorrer (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Sadurski, 2004; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

O As é descrito como um elemento que se encontra presente em várias plantas, contudo o seu papel bioquímico ainda não é totalmente conhecido (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Alguns autores (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007) indicam a existência de uma relação linear entre o conteúdo de As existente nos solos e o conteúdo existente na planta, o que pode ser indicativo de que ocorre translocação deste elemento para a parte aérea da planta, possivelmente de forma passiva através do fluxo da água.

Bário (Ba)

O Ba é um elemento químico onipresente no ambiente e a sua concentração na crosta terrestre varia geralmente entre os 250 e 584 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Uma estimativa feita por Kabata-Pendias e Mukherjee (2007) indica que a concentração média de Ba em solos não contaminados é de 362 mg kg⁻¹. O aumento da concentração deste elemento nos solos é muitas vezes devido às fontes de contaminação antropogénicas, tais como a utilização de fertilizantes fosfatados (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Quanto ao seu comportamento no solo, diversos autores indicam que este elemento é relativamente móvel na maioria dos solos, apesar de ser facilmente adsorvido por óxidos e hidróxidos. Em solos de clima temperado ou húmido o Ba pode ser adsorvido por óxidos hidratados de Fe e Mn, podendo mesmo tornar-se imóvel (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Apesar de este elemento se encontrar presente na maioria das plantas, aparentemente não desenvolve qualquer função no seu metabolismo (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). A absorção da Ba pelas raízes das plantas e subsequente translocação do metal para a parte aérea da planta ocorre mais facilmente em solos ácidos. Atualmente existem poucos estudos que abordem a toxicidade do Ba para as plantas.

Cádmio (Cd)

O Cd é um elemento químico que devido à sua elevada toxicidade, pode ter efeitos adversos na atividade biológica dos organismos do solo, no metabolismo da planta e na saúde animal e humana. A sua concentração na crosta terrestre varia geralmente entre os 0,1 e 0,2 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). O estudo de Kabata-Pendias e Mukherjee (2007) indica que a concentração média de Cd nos solos a nível mundial é de 0,5 mg kg⁻¹. A concentração de Cd nos solos pode sofrer um acréscimo, devido às inúmeras atividades industriais (como por exemplo a extração e processamento de minérios, a metalurgia, as indústrias químicas e de pigmentação, as refinarias de petróleo, a queima de carvão, etc.), assim como outras fontes de contaminação, como as impurezas existentes nos fertilizantes fosfatados, as lamas residuais de estações de tratamento, os resíduos industriais e o fumo do tabaco (Domingues, 1999; Kabata-Pendias e Pendias, 2001;

Mukherjee, 2007; Agarwal, 2009; Pan *et al.*, 2010).

Relativamente ao seu comportamento no solo, os processos de adsorção na matriz sólida podem ser influenciados pela capacidade de troca catiónica e pelo pH. De uma forma geral, para valores de pH baixos a adsorção do Cd na fração sólida tende a diminuir (devido à competição entre o catião Cd^{2+} e o catião H^+), implicando assim uma maior concentração do elemento em solução e maior disponibilidade deste metal no solo para ser sorvido pelas raízes das plantas. A presença de Ca, Co, Zn, Cu, Ni e Pb também pode levar à diminuição da sorção do Cd, por competição entre formas catiónicas. A possível presença de elevadas concentrações de Cd na solução do solo é um motivo de preocupação, devido ao facto de este elemento poder ser transportado para as plantas através de vários processos fisiológicos, incluindo a absorção de Cd por via radicular, translocação no xilema das raízes para as folhas e a movimentação no floema durante a maturação dos grãos. As plantas quando expostas a níveis elevados de Cd podem sofrer um decréscimo na taxa de fotossíntese, na absorção de água e na captação de nutrientes. Algumas plantas cultivadas em solo com elevados teores de Cd podem também demonstrar sintomas como clorose, inibição do crescimento, escurecimento das pontas e das raízes, podendo também levar à morte (Yadav, 2010). A acumulação de Cd nas plantas pode provocar efeitos adversos não só para as plantas, mas também devido à sua subsequente transferência ao longo da cadeia alimentar para animais e Humanos (Alloway, 1995; Domingues, 1999; Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007; Redjala, 2009; Yadav, 2010).

Chumbo (Pb)

O Pb é um dos contaminantes ambientais mais conhecidos e mais estudados em solos urbanos, devido aos efeitos adversos causados nos ecossistemas, nas plantas e nos Humanos. Esta preocupação com o seu estudo prende-se com o facto de este ser um elemento que apresenta uma permanência nos solos por vários anos. A sua concentração média na crosta terrestre é de 15 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). A estimativa de Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007, indica que a sua concentração média nos solos a nível mundial varia entre 15 e 28 mg kg^{-1} . As principais fontes de contaminação responsáveis pelo aumento da sua concentração nos solos são as emissões atmosféricas, nomeadamente os vulcões, incêndios florestais, queima de carvão e óleos, queima de combustíveis fósseis e atividades industriais - metalurgia, ligas metálicas, química, tintas, vidro e fertilizantes

químicos (Abbasi, 1998; Domingues, 1999; Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Quanto ao seu comportamento nos solos, estudos (Domingues, 1999; Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007) indicam que a retenção de Pb pelos solos é influenciada por propriedades do solo como a capacidade de troca catiónica, o conteúdo de matéria orgânica e o pH. A sua fixação no solo aumenta com o aumento do teor em matéria orgânica e em argila, devido à afinidade dos iões Pb^{2+} relativamente aos constituintes orgânicos que incluem grupos OH e COOH e com os constituintes minerais que têm na sua constituição grupos OH e óxidos de Fe, Al ou Mn. O aumento do valor do pH provoca um decréscimo da solubilidade deste elemento nos solos. De uma forma geral, a disponibilidade de Pb nos solos para as plantas é reduzida, visto o solo ter a capacidade de imobilizar este metal quer por fixação na matéria orgânica e/ou precipitação, o que resulta em reduzidas concentrações de Pb na solução do solo. O Pb é assim um elemento considerado pouco móvel de entre os vários elementos frequentemente incluídos em estudos de solos (Domingues, 1999; Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias, 2004; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Nas plantas, o excesso de Pb pode provocar efeitos adversos na morfologia, no processo de crescimento e no processo de fotossíntese, assim como também pode provocar a inibição da atividade enzimática, o desequilíbrio hídrico e alterações na permeabilidade das membranas (Yadav, 2010). O excesso de Pb pode também induzir stress oxidativo nas plantas e consequentemente levar a um aumento da formação de espécies reativas de oxigénio (ROS) (Nagajyoti, 2010; Yadav, 2010).

Cobalto (Co)

O Co é um elemento químico referido por diversos autores como essencial às plantas, pois apresenta um efeito favorável no seu crescimento e no dos humanos, uma vez que é o principal constituinte da vitamina B12 - Cobalamina (vitamina essencial ao organismo humano). A sua concentração na crosta terrestre varia geralmente entre os 10 e 12 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). A estimativa de Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007, indica que a concentração média de Co nos solos a nível mundial é de 8 mg kg⁻¹. As principais fontes de contaminação que poderão ser responsáveis pelo aumento da sua concentração nos solos são, essencialmente, as indústrias de processamento de

metais, o tráfego rodoviário, os resíduos urbanos e as descargas industriais (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007; Agarwal, 2009).

Nos solos, o comportamento do Co é fortemente influenciado pelos óxidos de Fe e Mn, uma vez que estes óxidos apresentam uma capacidade de adsorção deste metal geralmente elevada. A matéria orgânica e a textura do solo também desempenham um papel importante no comportamento deste elemento nos solos. O impacto da matéria orgânica do solo no comportamento do Co varia e depende do tipo de matéria orgânica e do pH, verificando-se assim que solos ricos em matéria orgânica geralmente apresentam baixas concentrações de Co em solução e consequentemente uma baixa disponibilidade do metal para as plantas (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

A exposição a níveis elevados de Co por parte das plantas pode traduzir-se em efeitos adversos a nível citológico, como por exemplo a inibição da mitose e o possível dano nos cromossomas, danos no retículo endoplasmático da raiz e ainda a desorganização do floema. Este excesso também pode ser visível através da clorose nas folhas mais novas (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007; Nagajyoti, 2010; Yadav, 2010).

Cobre (Cu)

O Cu encontra-se distribuído nos ecossistemas terrestres, sendo um elemento considerado essencial para as plantas e humanos. Este elemento apresenta uma concentração na crosta terrestre que varia normalmente entre 25 e 27 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Uma estimativa (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007) indicou que a sua concentração média nos solos a nível mundial é de 20 mg kg⁻¹. A deposição de Cu nos solos resulta em grande parte da poluição antropogénica, como por exemplo a utilização de fertilizantes e pesticidas, resíduos agrícolas e urbanos, atividades industriais (incluindo indústrias de produção deste metal, indústrias de fundição e químicas), atividades mineiras, utilização em materiais de construção e queima de combustíveis fósseis. A presença de Cu nos solos pode também estar associada a fontes naturais, como poeiras levadas pelos ventos, exsudatos vegetais, sprays de sal marinho e emissões vulcânicas (Abbasi, 1998; Domingues, 1999; Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

A disponibilidade deste elemento nos solos é influenciada por diversos fatores,

incluindo o pH, o teor em matéria orgânica, o teor em argila e a interação com outros elementos, como por exemplo o Fe, S e P. Tal como outros elementos que tendem a formar catiões em solução, a disponibilidade deste elemento diminui com o aumento do valor do pH. A sua mobilidade nos solos pode estar limitada pela forte adsorção em argilas e matéria orgânica. Além disso, o Cu presente em solução pode formar complexos estáveis com a matéria orgânica (Domingues, 1999; Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

O Cu é considerado um micronutriente para as plantas e desempenha um papel importante na assimilação do CO₂ e na síntese da adenosina trifosfato (ATP). É também um componente essencial de várias proteínas do sistema fotossintético e da citocromo oxidase da cadeia transportadora de eletrões. O excesso de Cu nos solos pode ser prejudicial para as plantas, pois pode induzir stress oxidativo e a formação de ROS. O stress oxidativo nas plantas pode provocar distúrbios metabólicos e danos celulares (Nagajyoti, 2010; Yadav, 2010).

Crómio (Cr)

O Cr é um elemento químico que é descrito por alguns autores como um elemento não essencial e tóxico para a maioria das plantas, apesar de ser essencial aos humanos, pela sua provável participação no metabolismo dos lípidos e dos hidratos de carbono (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Este elemento apresenta uma concentração na crosta terrestre que varia geralmente entre os 126 e 185 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Uma estimativa (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007) indica que a concentração média de Cr nos solos a nível mundial é de 54 mg kg⁻¹. Uma das principais fontes responsáveis pela acumulação excessiva de Cr nos solos é a utilização de fertilizantes fosfatados, a indústria de curtumes e a lixiviação de aterros de resíduos (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007; Agarwal, 2009).

Relativamente ao comportamento do Cr nos solos, verifica-se que processos como a sorção estão maioritariamente dependentes do teor em argilas, embora também estejam dependentes de propriedades como conteúdos de hidróxidos de Fe e do teor em matéria orgânica (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Os compostos aniónicos de Cr mais comuns nos solos são CrO₄²⁻, HCrO₄⁻, HCrO₃²⁻, Cr(OH)₄⁻, Cr(CO₃)₃³⁻. De igual modo ao As, estes compostos aniónicos são predominantes na solução

do solo, embora os catiões Cr^{3+} e Cr^{6+} também possam ocorrer (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Sadurski, 2004; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Nas plantas, o Cr é frequentemente considerado um elemento que está disponível em baixas concentrações, motivo pelo qual a translocação para a parte aérea da planta será muito reduzida, sendo que este elemento se encontra geralmente em maior quantidade nas raízes das plantas. O seu excesso provoca alguns efeitos adversos, como por exemplo a diminuição da taxa de fotossíntese, uma vez que afecta diretamente a fixação de CO_2 , o transporte de eletrões, a fosforilação e as atividades enzimáticas (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007; Nagajyoti, 2010; Yadav, 2010).

Níquel (Ni)

O Ni é um elemento químico que segundo vários autores poderá ter um papel essencial quer no metabolismo das plantas quer no dos Humanos (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Este elemento apresenta uma concentração média na crosta terrestre de 20 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Uma estimativa (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007) indica que a concentração média de Ni nos solos a nível mundial varia geralmente entre 19 e 22 mg kg^{-1} . A concentração de Ni pode sofrer um acréscimo em solos que se encontrem sujeitos a inúmeras atividades humanas, como as emissões de fundições, a combustão de carvão e óleo, a deposição de resíduos urbanos, fertilizantes fosfatados e pesticidas (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Nos solos, o Ni está fortemente associado a óxidos de Fe e Mn, bem como a ligantes orgânicos, que podem diminuir a sua mobilidade nos solos. A sua mobilidade nos solos é inversa ao valor do pH, daí que solos com valores de pH menores apresentem uma maior mobilidade deste elemento (Domingues, 1999; Rodrigues, 2005). A disponibilidade do Ni nos solos para as plantas pode também ser afetada por propriedades como o teor em argilas e em matéria orgânica (Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Relativamente ao conteúdo de Ni nas plantas, o seu excesso pode provocar sintomas como a clorose e a necrose, podendo também afetar o balanço de nutrientes, como resultado da desordem das funções da membrana celular (Nagajyoti, 2010; Yadav, 2010).

Zinco (Zn)

O Zn é um elemento que se apresenta distribuído uniformemente pelo ambiente e é considerado um elemento essencial para as plantas, animais e seres humanos (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Nos humanos, o Zn participa ativamente no funcionamento de vários sistemas enzimáticos, sendo também referida a sua importância no metabolismo de vários animais. Este elemento apresenta uma concentração na crosta terrestre que varia normalmente entre 52 e 80 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Uma estimativa (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007) indicou que a sua concentração média nos solos a nível mundial é de 63 mg kg⁻¹. Algumas fontes de contaminação dos solos com Zn, como as emissões industriais (fundição e química), fertilizantes e pesticidas, galvanização e queima de borracha e as drenagens fluviais são apontadas como as principais fontes responsáveis pelo aumento da sua concentração nos solos (Domingues, 1999; Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007; Agarwal, 2009).

Quanto ao seu comportamento nos solos, é referido em alguns estudos (Domingues, 1999; Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007) que a sua adsorção está dependente de diversos fatores, entre os quais se destacam o pH, o teor de matéria orgânica e de argila. A adsorção do Zn na fração sólida pode diminuir para valores de pH inferiores a 7, devido à competição catiónica. O Zn interage com a matéria orgânica dissolvida formando complexos ou quelatos com os ácidos fúlvicos, o que pode aumentar a sua solubilidade e a mobilidade. As interações com os ácidos húmicos apresentam características opostas e são fortemente dependentes do pH. A solubilidade e a disponibilidade do Zn nos solos é também afetada pela concentração dos elementos Ca e P (Domingues, 1999; Kabata-Pendias e Pendias, 2001; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Relativamente às plantas, o Zn é um elemento essencial, devido à sua presença em algumas proteínas, embora possa ser tóxico quando em excesso. Este elemento é sorvido pelas plantas a partir da solução do solo, principalmente na forma Zn²⁺, mas também em complexos com a matéria orgânica dissolvida. A existência de elevados níveis de Zn no solo pode inibir funções metabólicas das plantas, podendo resultar num crescimento tardio e senescência. A exposição prolongada a este metal pode também estar associada à incidência de clorose nas plantas. Outro efeito típico da toxicidade provocada pelo Zn é o aparecimento de uma coloração vermelha-arroxeadada nas folhas (Broadley, 2007; Nagajyoti,

2010; Yadav, 2010).

1.5. Distribuição de elementos potencialmente tóxicos no solo - Fração inerte, reativa e disponível

Nos solos, a concentração total de um determinado elemento engloba a concentração presente na matriz sólida do solo (fração inerte e fração reativa) e na solução do solo (fração disponível) (Römkens *et al.*, 2009; Rodrigues *et al.*, 2010 (a)). Na Figura 1 é descrita a distribuição da concentração dos elementos nos solos nas três diferentes frações, assim como são descritos os principais processos associados aos conceitos de reatividade e disponibilidade dos contaminantes.

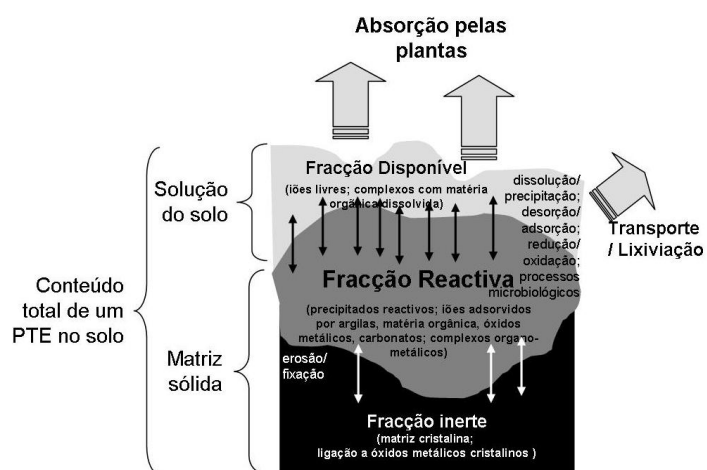


Figura 1 – Esquema representativo da distribuição dos PTEs nos solos: a importância das diferentes frações e os processos que ocorrem do solo variam de acordo com o elemento de interesse e com as condições ambientais. Adaptada de Rodrigues *et al.*, 2010 (a).

A fração reativa encontra-se diretamente em equilíbrio com a fração disponível do contaminante no solo, através de fenómenos como a adsorção/desorção e precipitação/dissolução. A fração inerte é geralmente associada à forte ligação de PTEs com a matriz cristalina da fase sólida do solo, o que geralmente impede a sua dissolução durante períodos de tempo alargados. Relativamente à fração reativa do solo, diversos autores (Peijnenburg, 2007; Römkens *et al.*, 2009; Rodrigues *et al.*, 2010 (a)) indicam que esta fração inclui precipitados solúveis dos contaminantes, iões metálicos que se encontram sorvidos reversivelmente na superfície de argilas, óxidos metálicos amorfos e matéria orgânica. A fração reativa que contém os contaminantes sorvidos encontra-se em equilíbrio com a fração disponível, que contém os iões metálicos livres em solução e com os complexos

destes iões com a matéria orgânica dissolvida (DOM). Os PTEs em solução podem ser lixiviados e transportados para as águas subterrâneas e superficiais, podendo também apresentar risco para os organismos do solo, para as plantas, animais e para os Humanos através da sua entrada na cadeia alimentar (Römken *et al.*, 2009; Rodrigues *et al.*, 2010 (a)). Assim, é importante quantificar estas frações reativa e disponível dos PTEs no solo, uma vez que o seu conteúdo total pode não estar necessariamente relacionado com os potenciais riscos ambientais que estes representam (Peijnenburg, 2007; Rodrigues *et al.*, 2010 (a)).

1.6. Fracionamento de PTEs nos solos: métodos de extração química

Os PTEs presentes nos solos podem encontrar-se em diferentes formas químicas, assim como estabelecer diferentes ligações aos constituintes do solo. A determinação dessas formas e ligações permite obter informações sobre a reatividade e a disponibilidade dos PTEs nos solos relativamente ao seu conteúdo total (Pueyo *et al.*, 2004; Bacon e Davidson, 2008). Com o intuito de proceder à quantificação destas frações, podem ser utilizados diferentes métodos de extrações simples ou sequenciais descritos na bibliografia ao longo desta última década (Rauret, 1998; Schramel *et al.*, 2000; Degryse *et al.*, 2003; Fuentes *et al.*, 2004; Pueyo *et al.*, 2004; Rieuwerts *et al.*, 2006; Kalis *et al.*, 2007; Madrid *et al.*, 2007; Meers *et al.*, 2007 (a); Menzies *et al.*, 2007; Peijnenburg *et al.*, 2007; Bacon e Davidson, 2008).

Os métodos de extração simples abordados na bibliografia envolvem extratantes como a água, as soluções salinas, os ácidos orgânicos e inorgânicos e a utilização de agentes complexantes (Meers *et al.*, 2007 (a)). Os extratantes normalmente utilizados para determinar o conteúdo total de PTEs nos solos são a *aqua regia* (HCl + HNO₃), o ácido fluorídrico (HF), ou uma mistura de ácido nítrico e perclórico (HNO₃ + HClO₄), embora também seja possível determinar o conteúdo total de PTEs nos solos através da fluorescência de raio-X (Pueyo *et al.*, 2004; Meers *et al.*, 2007 (a); Römken *et al.*, 2009; Rodrigues *et al.*, 2010 (a)). Uma vez que a extração com *aqua regia* não permite extrair a fração de metais associada aos silicatos, esta extração é geralmente considerada como “pseudo-total”.

Os métodos de extrações simples que utilizam como extratantes os ácidos fortes diluídos (0,1 M HCl e 0,43 M HNO₃) e agentes complexantes fortes (DTPA e 0,05 M EDTA)

têm sido muito aplicados na determinação do conteúdo de PTEs reativos nos solos (Madrid *et al.*, 2007; Meers *et al.*, 2007 (a); Menzies *et al.*, 2007). De entre os agentes complexantes o DTPA, contrariamente ao EDTA, permite excluir efeitos relacionados com a dissolução de carbonatos. Atualmente, o método de extração com 0,43 M HNO_3 é o mais frequentemente utilizado para determinar as concentrações de PTEs na fração reativa do solo, apesar de este método estar fortemente correlacionado com o método de 0,1 M HCl e 0,05 M EDTA (Rodrigues *et al.*, 2010 (a)). Esta opção prende-se essencialmente com o facto de a extração com 0,43 M HNO_3 não dissolver a totalidade da matéria orgânica do solo (como no caso do EDTA), o que dificilmente acontecerá em condições naturais reais. Por outro lado, este extratante é capaz de dissolver os óxidos amorfos de Fe e Al o que poderá acontecer no solo em condições extremas de pH (Römkens *et al.*, 2009; Rodrigues *et al.*, 2010 (a)).

Para avaliar a concentração de PTEs nos solos que se encontra disponível para as plantas, diversos extratantes são apontados como possíveis para a realização desta análise. O ácido acético é descrito como um possível extratante na avaliação da disponibilidade de PTEs para as plantas, pelo facto de ser um dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular mais abundante na rizosfera da maioria das plantas (Meers *et al.*, 2007 (a)). Para além do ácido acético, as soluções salinas (0,01 M CaCl_2 , 0,1 M NaNO_3 e 1 M de NH_4NO_3) são descritas como extratantes eficientes na avaliação da disponibilidade de PTEs para as plantas (Schramel *et al.*, 2000; Pueyo *et al.*, 2004; Meers *et al.*, 2007 (a); Meers *et al.*, 2007 (b) Menzies *et al.*, 2007). Estes extratantes têm a função de avaliar a disponibilidade dos PTEs nos solos através de reações de troca catiónica (Meers *et al.*, 2007 (a)). Diversos autores (Degryse *et al.*, 2003; Pueyo *et al.*, 2004; Rieuwerts *et al.*, 2006; Meers *et al.*, 2007 (b)) indicam a extração 0,01 M CaCl_2 como método de eleição, uma vez que demonstra ser um método adequado para a estimativa realista de conteúdos de vários PTEs na solução do solo (como Cd, Cu, Pb e Zn) e desta forma ser possível estimar a concentração do elemento disponível para as plantas. Também foram encontradas boas relações entre conteúdo extraído do solo com a solução de 0,01 M CaCl_2 para o Cd, Cu, Ni, Pb e Zn e a concentração destes elementos em plantas (Meers *et al.*, 2007 (b)).

Outro método descrito na bibliografia é o método de extração sequencial. Este método tem sido aplicado com sucesso na quantificação de PTEs na matriz do solo, podendo ser aplicado na análise de vários elementos químicos incluindo o Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (Dean, 2003; Kaasalainen e Yli-Halla, 2003). Este procedimento permite obter

informação sobre a distribuição dos PTEs no solo em diversas frações: fração dos PTEs adsorvida à superfície das partículas sólidas dos solos; fração dos PTEs ligado a hidróxidos de ferro e manganês; fração dos PTEs que forma complexos com a matéria orgânica e fração dos PTEs incorporado na estrutura dos minerais de argila. Na primeira etapa, é extraída a fração dos PTEs adsorvidos na superfície dos solos por interações electrostáticas relativamente fracas, sujeitas a processos de troca catiónica e a fração que forma precipitados com os carbonatos presentes nos solos. Na segunda etapa deste processo, a fração dos PTEs que se encontram ligados a óxidos de ferro e de manganês é extraída sob condições redutoras, uma vez que a alteração no potencial redox induz a dissolução destes óxidos, e a consequente dissolução dos PTEs adsorvidos. A terceira etapa consiste na extração da matéria orgânica sob condições oxidantes, e consequente dissolução da fração dos PTEs ligados à matéria orgânica. Por fim, a última etapa deste processo consiste na extração dos PTEs ligados aos minerais de argila (fração residual) (Sutherland e Tack, 2002; Dean, 2003; Kaasalainen e Yli-Halla, 2003; Fuentes *et al.*, 2004).

Relativamente à comparação entre os dois processos de extração (simples e sequencial), verifica-se que o método de extração sequencial apresenta algumas desvantagens, nomeadamente o facto de ser um processo moroso, poder ocorrer uma redistribuição dos elementos nas várias frações durante a extração, a não seletividade dos reagentes para as várias fases do processo e o facto de se tratar de uma extração geralmente incompleta (Bacon e Davidson, 2008). Os métodos de extração simples comparativamente aos de extração sequencial, apresentam também desvantagens, como o facto de serem menos específicos no que diz respeito à fração da matriz a que o elemento está associado, e ainda à falta de uniformidade nos diferentes procedimentos utilizados pelos vários autores. Este facto torna difícil a comparação de dados, bem como a padronização de métodos. Os métodos de extração simples são no entanto de aplicação mais simples e permitem o processamento de um maior número de amostras num curto espaço de tempo. Neste trabalho decidiu-se, por isso, proceder à utilização dos métodos de extração simples que têm sido usados mais frequentemente na literatura para avaliar o conteúdo disponível de PTEs nos solos (extração com 0,01 M CaCl_2).

1.7. Transferência solo-planta de elementos potencialmente tóxicos

As plantas são um componente essencial do ecossistema terrestre, uma vez que se apresentam como o principal alimento de diversos animais, fungos e bactérias, desempenhando também funções importantes na produção de matéria orgânica e na participação ativa nos ciclos biogeoquímicos de vários elementos. Alguns elementos químicos como o Cu, Fe, Mn, Mo e Zn desempenham um papel fundamental nos processos metabólicos das plantas, através da sua presença na constituição de várias enzimas (Pendias e Pendias, 2001; Chojnacka *et al.*, 2005). A presença destes elementos essenciais em concentrações excessivas, bem como a presença de PTEs não essenciais mesmo em baixas concentrações, pode traduzir-se em efeitos nocivos para as plantas. Um dos efeitos prejudiciais provocado pela exposição de algumas plantas a PTEs como o Cd e o Pb é a peroxidação lipídica, que pode provocar a deterioração das membranas da planta. Na presença de elevadas concentrações de alguns PTEs, algumas plantas têm como resposta primária a produção de ROS. Se esta produção for excessiva, pode verificar-se a ocorrência de stress oxidativo nas plantas. A interação dos PTEs com o sistema antioxidante e com o metabolismo dos elementos essenciais, bem como a interrupção da cadeia transportadora de eletrões são também consequências indiretas do excesso de PTEs nas plantas (Yadav, 2010). Ao longo dos anos algumas plantas desenvolveram mecanismos de defesa face à toxicidade provocada por alguns PTEs. Um desses mecanismos consiste na produção de tióis, que são moléculas de baixo peso molecular e que demonstram ter alta afinidade para os PTEs. Alguns dos tióis estudados e que revelaram possuir uma elevada importância neste processo são a glutatona e a cisteína (Yadav, 2010).

As fontes primárias responsáveis pela acumulação de PTEs nos tecidos de várias plantas são o ar, a água e o solo. Ao longo deste trabalho é apenas abordada a interação do solo com a planta, embora se admita que uma pequena percentagem dos PTEs existentes nas plantas possa ser proveniente de deposição atmosférica e da absorção a partir de águas contaminadas (Pendias e Pendias, 2001; Chojnacka *et al.*, 2005). O processo de transferência de PTEs do solo para as raízes das plantas e a subsequente translocação para a parte aérea pode ser descrito em quatro passos, como ilustrado na Figura 2. Estes quatro passos incluem a partição do elemento entre a fase sólida e a solução do solo; a adsorção do elemento em solução à superfície da raiz da planta; a absorção do elemento pela raiz e a

translocação para a parte aérea (Kalis *et al.*, 2007).

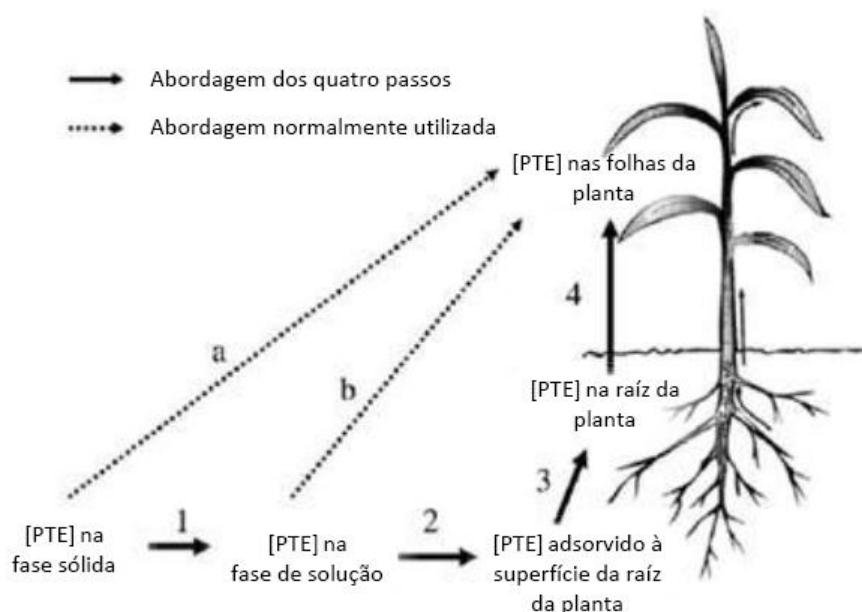


Figura 2 – Esquema representativo da transferência de metais do solo para a planta.
Adaptada de Kalis *et al.*, 2007.

Podem ser encontrados na literatura estudos que relacionam a concentração de um PTE na parte aérea das plantas quer com o seu conteúdo na fase sólida, quer com a concentração deste na solução do solo (Kalis *et al.*, 2007). A disponibilidade de PTEs nos solos para serem absorvidos pelas raízes das plantas é determinada pela partição sólido:solução dos elementos no solo e pode ser influenciada por diversos fatores, incluindo o pH, a % de matéria orgânica e o teor em hidróxidos de ferro (Kalis *et al.*, 2007).

Em 2005, Chojnacka *et al.* apresentou um modelo simples que permite avaliar a transferência dos PTEs com o intuito de proceder a uma estimativa prévia da concentração dos elementos transferidos do solo para a planta, baseada nos coeficientes de partição solo-planta. Para se proceder à quantificação desta transferência é calculado o coeficiente de partição solo-planta ou fator de transferência (TF) que é descrito pela equação 1 seguidamente apresentada (Chojnacka *et al.*, 2005).

$$TF = \frac{C_{\text{planta}}}{C_{\text{solo}}} \quad (1), \text{ onde}$$

TF – Fator de transferência

C_{Planta} – concentração do elemento na planta

C_{Solo} – concentração total do elemento no solo

O conceito de fator de transferência é indicativo da existência de uma relação linear estatisticamente significativa entre o conteúdo de um determinado elemento no solo e na planta e pode ser expressa pela equação 2 (Chojnacka *et al.*, 2005).

$$C_{planta} = a + TF \times C_{solo} \quad (2)$$

Outros autores defendem no entanto que para muitos PTEs e muitas plantas esta relação entre a concentração do elemento na planta e respectiva concentração total no solo não é linear, uma vez que a transferência solo-planta é afetada quer pelas propriedades do solo que determinam a disponibilidade do PTE, quer por características intrínsecas à planta (Krauss *et al.*, 2002; Kalis *et al.*, 2007). Assim, foi desenvolvido o seguinte modelo empírico não linear, inicialmente proposto para descrever a transferência solo-planta de elementos como o Cd, Cu, Pb e Zn (Krauss *et al.*, 2002).

$$C_{planta} = b \times C_{solo}^a \quad (3)$$

Onde os coeficientes empíricos *a* e *b*, expressam: (*a*) a capacidade da planta de controlar a absorção de PTEs através da raiz (afetado por parâmetros morfológicos e fisiológicos) e (*b*) a influência das propriedades do solo na disponibilidade do elemento para ser adsorvido à superfície das raízes e posteriormente absorvido.

1.8. Transferência de PTEs ao longo da cadeia alimentar terrestre

Ao longo das últimas décadas, a qualidade do solo tem sido modificada pelo Homem através de inúmeras atividades antropogénicas, que podem levar à modificação das propriedades químicas e físicas e consequentemente alterar o comportamento dos PTEs presentes nos solos (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Este é o principal motivo pelo qual ao longo dos últimos anos, se verificou um acréscimo na preocupação associada à transferência de PTEs ao longo da cadeia alimentar. Diversos artigos têm sido publicados e desenvolvidos estudos referentes à transferência dos PTEs ao longo da cadeia alimentar, com o intuito de avaliar a exposição animal e humana a estes contaminantes (Alonso *et al.*, 2000; Cai *et al.*, 2009; Dudka *et al.*, 1996; Kabata-Pendias, 2004; Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007; Kan e Meijer, 2007; Lalor, 2008; Miranda *et al.*, 2005; Nan *et al.*, 2002; Nriagu *et al.*, 2009; Peralta-Videa *et al.*, 2009; Pinto *et al.*, 2004; Río-Celestino *et al.*, 2006; Vries *et al.*, 2007; Xiu-Zhen *et al.*, 2009). As principais vias de transferência de PTEs através da cadeia alimentar, desde o solo até ao ser humano, são as seguintes:

- 1) SOLO → Humanos
- 2) SOLO → PLANTAS (vegetais) → Humanos
- 3) SOLO → PLANTAS (forragens) → Animais → Humanos

A Figura 3 exemplifica possíveis vias de transferência de PTEs ao longo de toda a cadeia alimentar terrestre.

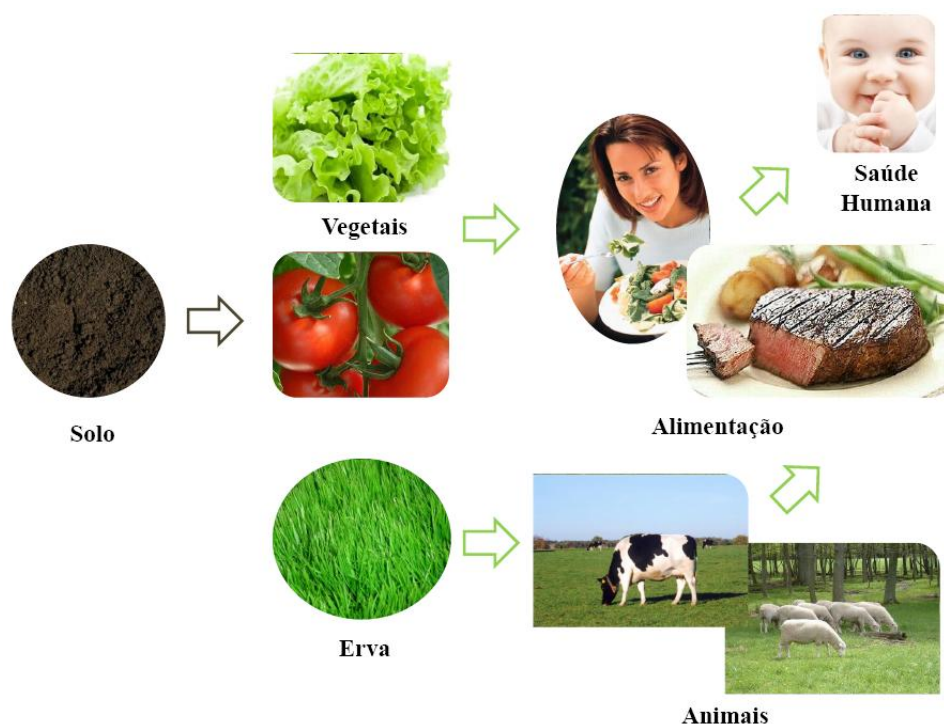


Figura 3 – Esquema representativo da transferência de metais ao longo da cadeia alimentar terrestre.

Na Figura 3, é possível observar que os PTEs presentes nos solos podem ser acumulados nas forragens e nos vegetais e subsequentemente nos animais, podendo posteriormente ser transferidos para os humanos através da alimentação diária. Na literatura são encontrados alguns artigos que relatam que alguns dos órgãos (fígado e rins) de gado bovino e caprino são aqueles que apresentam níveis mais elevados de bioacumulação de PTEs (mais concretamente As, Cd e Pb) (Alonso *et al.*, 2000; Miranda *et al.*, 2005; Cai *et al.*, 2009; Nriagu *et al.*, 2009). Deste modo, quando estes órgãos são incluídos na dieta alimentar, são uma potencial fonte de transferência de PTEs para os humanos (Alonso *et al.*, 2000; Miranda *et al.*, 2005; Cai *et al.*, 2009; Nriagu *et al.*, 2009).

A ingestão de alimentos contaminados com PTEs pode provocar efeitos tóxicos nos humanos, uma vez que estes não são totalmente metabolizados pelo organismo e consequentemente podem estabelecer ligações com tecidos corporais, como por exemplo os ossos (Pb), os rins e o fígado (em particular o Cd) (Vries *et al.*, 2007). Elementos como As, Co, Cr, Cu e Zn são indicados como elementos essenciais ao organismo humano. Já os elementos Ba e Ni são considerados como elementos essenciais em algumas circunstâncias. Quanto ao Cd e ao Pb, estes são considerados elementos de elevada toxicidade para o organismo humano (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). O défice e o excesso de PTEs

considerados essenciais ao organismo humano pode provocar inúmeras consequências, assim como o excesso de elementos não essenciais ao organismo humano (Tabela 1 e 2).

Tabela 1 – Consequências do déficit e do excesso de PTEs essenciais no organismo humano (Adaptado de Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007 e Peralta-Videa *et al.*, 2009).

Elemento potencialmente tóxico	Déficé	Excesso
Co	Anemia e anorexia	Miocardiopatia e excesso de glóbulos vermelhos
Cr	Hiperlipidemia e problemas no metabolismo da glucose	Lesões na pele, edema pulmonar e cancro do pulmão
Cu	Anemia e lesões nos tecidos	Hepatite necrótica, hemólise e hiperglicemia
Zn	Anemia e anorexia	Anemia e lesões nos tecidos

Tabela 2 – Consequências do excesso de PTEs não essenciais no organismo Humano (Adaptado de Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007 e Peralta-Videa *et al.*, 2009).

Elemento potencialmente tóxico	Sintomas de toxicidade
As	Desordens ao nível do sistema nervoso, insuficiência renal e hepática, anemia e cancro da pele
Cd	Miocardiopatia, danos nos rins e no fígado, gastroenterite, pneumonia, osteomalacia e cancro
Ni	Efeitos ao nível gástrico, hepático e renal, efeitos neurológicos e cancro do pulmão
Pb	Desordens ao nível do sistema nervoso, doenças renais e hipertensão

Além da dose de um determinado PTE ingerida pelo organismo Humano através da dieta diária, os efeitos desse PTE no organismo serão também afetados por fatores como a biodisponibilidade de um determinado elemento para ser absorvido ao nível do estômago e do intestino e a capacidade dos tecidos ou órgãos em acumular ou excretar um determinado elemento do organismo (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

1.9. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho foi proceder à determinação da concentração dos vários PTEs em estudo (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) em solos e plantas de uma área urbana em Portugal (Grande Porto) e avaliar os potenciais risco de transferência destes elementos do solo para a cadeia alimentar terrestre. Em paralelo foram também recolhidas amostras de solo e plantas numa área afetada por atividade industrial (Complexo Químico de Estarreja) com o objetivo de comparar o impacto da urbanização com o impacto da atividade industrial na contaminação de solos e plantas.

Em particular foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos para este trabalho:

- ✓ Avaliação das principais propriedades do solo na área do Grande Porto e comparação com solos da área industrial de Estarreja
- ✓ Avaliação do conteúdo “pseudo-total” de PTEs (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) em solos do Grande Porto e Estarreja
- ✓ Avaliação do conteúdo de PTEs (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) em solos do Grande Porto e Estarreja disponível para as plantas
- ✓ Avaliação do conteúdo de PTEs (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) em plantas (um tipo de vegetal e um tipo de forragem) recolhidas no Grande Porto e Estarreja
- ✓ Avaliar o papel das propriedades do solo na transferência de PTEs entre solos e plantas
- ✓ Avaliação de potenciais riscos para a saúde animal e humana associados a práticas agrícolas na área do Grande Porto, comparativamente à área industrial de Estarreja.

Finalmente pretendeu-se que a abordagem seguida neste estudo possa servir de base concetual para outros estudos que no futuro venham a ser desenvolvidos em outras áreas urbanas em Portugal.

Capítulo 2

Material e métodos

2. Material e métodos

2.1. Origem das amostras de solos e plantas

Foram recolhidas amostras de solos em locais cultivados (práticas agrícolas, hortícolas e/ou pastagens) quer na área urbana do Grande Porto quer na área industrial de Estarreja. Para se proceder à seleção dos locais de amostragem foram tidos em consideração os seguintes critérios:

- ❖ Selecionar locais na área urbana potencialmente sujeitos a diferentes tipos de contaminação (incluindo tráfego automóvel, indústria e deposição de resíduos);
- ❖ Selecionar áreas com vegetação para ser possível proceder ao estudo da transferência dos PTEs dos solos para as plantas;
- ❖ Recolher um número significativo de amostras com o intuito de proceder a uma análise estatística sustentada.

Em cada local de amostragem foram recolhidas simultaneamente uma amostra de solo e uma amostra de planta (exceto em seis locais onde apenas foi possível recolher solo). No total foram recolhidas 84 amostras de solos e 78 amostras de plantas que se distribuíram nas áreas de amostragem da seguinte forma:

- ✓ Área urbana (“Grande Porto”): 45 amostras de solos e 39 amostras de plantas.
- ✓ Área industrial (Complexo Químico de Estarreja): 39 amostras de solo e 39 de plantas de terrenos agrícolas circundantes ao Complexo Químico.

Foram recolhidas dois tipos de plantas: mostarda-castanha (*Brassica juncea*) (n=13), e azevém (*Lolium perenne*) (n=65).

Na Tabela 1 dos Anexos encontra-se informação referente aos locais de amostragem - coordenadas GPS, uso dos solos, profundidade e amostras de solos e plantas recolhidas. Na Figura 4, é apresentado o mapa com a localização dos vários locais de amostragem para as duas áreas em estudo.

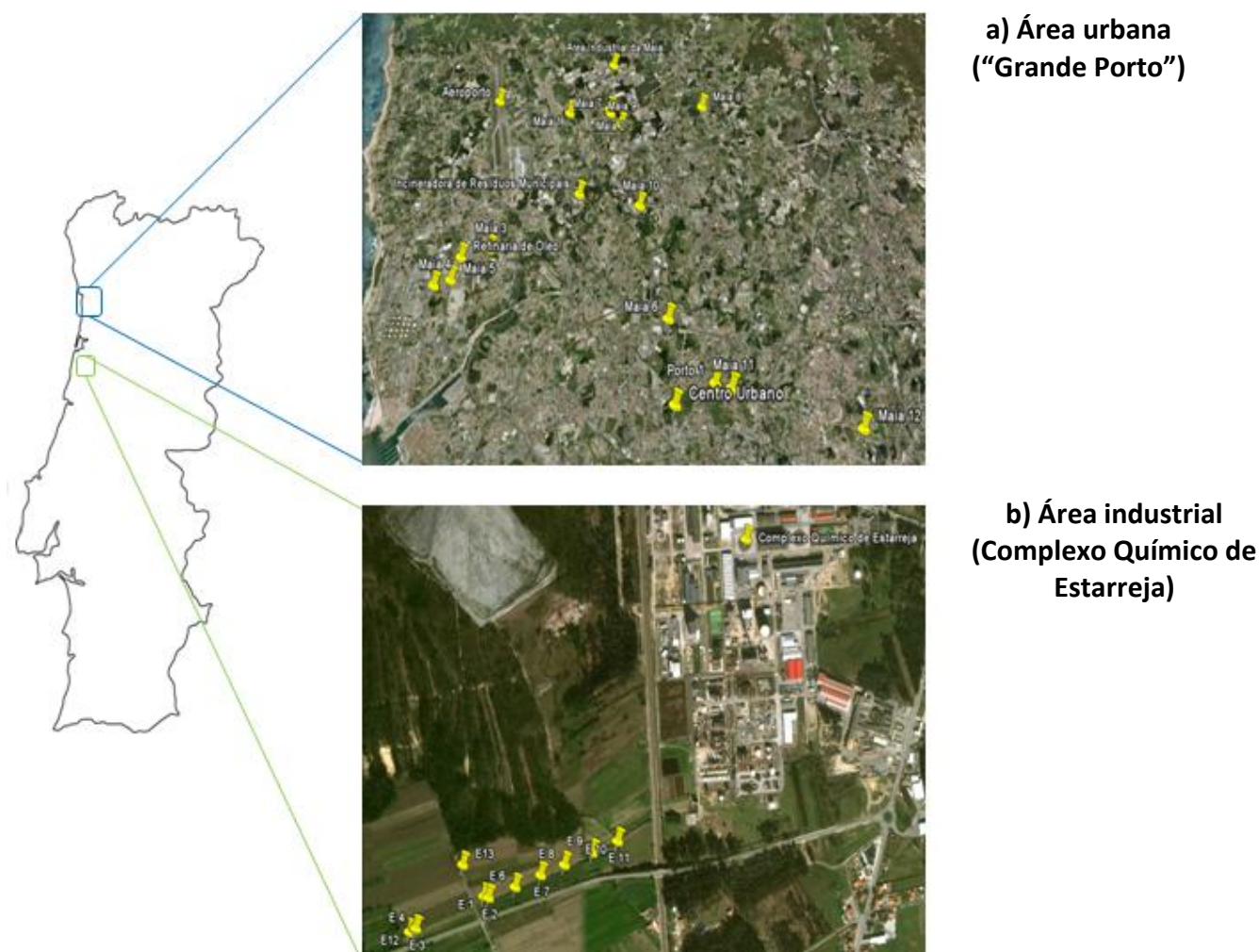


Figura 4 – Locais de amostragem na área urbana e na área industrial (cada ponto assinalado a amarelo indica o local de recolha de amostras de solo e plantas).

Breve descrição das áreas de estudo

Área urbana do Grande Porto

O "Grande Porto" engloba vários municípios com uma população de 1.285.352 habitantes (INE, 2009). É uma área urbana que se encontra sujeita diariamente a diversos fatores antropogénicos, como as atividades industriais e o intenso tráfego rodoviário. Alguns locais são considerados como possíveis focos de contaminação dos solos, destacando-se entre estes:

- ❖ Área industrial da Maia – O complexo industrial da Maia apresenta no seu conjunto uma diversificada lista de empresas na área da Química. Entra elas destacam-se: Distanmark Groupe SL, Enkrott Química - Gestão de Processos Químicos, Lda., Expoquimxel - Indústria Produtos Químicos, Lda., Igcar Portuguesa - Indústria de Produtos Químicos, Lda., Júlio Magalhães Maia, Quimiloureiro - Produtos Químicos, Lda., Quiterma/Hexacor - Indústria Química, S.A., Trítio Ibérica, Comércio de Produtos Químicos, Unipessoal, Lda., Wertchemie, Lda..
- ❖ Aeroporto Francisco Sá Carneiro – Aeroporto construído no ano de 1945. Atualmente destaca-se como o aeroporto com maior área de influência em Portugal. Possui uma capacidade máxima de aproximadamente 5 milhões de pessoas por ano e no ano de 2010 mais de 55 mil voos foram efetuados.
- ❖ Autoestrada do Litoral Norte – A Autoestrada do Litoral Norte (A28) foi construída no início da década de 1990 e é uma das autoestradas mais movimentadas na zona do Grande Porto, juntamente com a A1, A20 e a IC1.
- ❖ LIPOR – A LIPOR é um serviço inter-municipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto, construída no ano de 1982. Esta entidade é responsável pela gestão, valorização e tratamento dos Resíduos Sólidos Urbanos produzidos por oito municípios (Espinho, Gondomar, Maia, Matosinhos, Porto, Póvoa de Varzim, Valongo e Vila do Conde).
- ❖ Petrogal – Refinaria de Matosinhos, cujas principais funções são a exploração, produção, refinação e distribuição dos seus produtos. A refinaria de Matosinhos foi construída no ano de 1969 e atualmente possui uma capacidade máxima de armazenamento de 1.910.000 m³. Produz aproximadamente 3.700.000 toneladas de Petróleo por ano e mais de 650.000 toneladas por ano de outros produtos (óleos base, aromáticos e solventes, enxofre, entre outros).
- ❖ Porto de Leixões – O porto de Leixões é o maior porto artificial de Portugal e a sua construção data dos finais do século XIX. Fica localizado no concelho de Matosinhos, próximo da cidade do Porto. Representa cerca de 25% do comércio internacional português, movimentando no ano de 2008 mais de 15.500.000 toneladas de mercadorias. Também no ano de 2008, 2695 foi o número de navios que passaram pelo porto de Leixões.

Área industrial de Estarreja

Estarreja é uma pequena cidade com uma população de 4.261 habitantes (INE, 2009) situada no noroeste da zona costeira de Portugal (40°45'N8°34'O). O município é constituído por 7 freguesias com uma população de 28.195 habitantes (INE, 2009). É geralmente conhecida pela sua intensa atividade industrial, devido às inúmeras indústrias existentes nesta área. O complexo Químico de Estarreja data dos anos 50 e está localizado a 1 Km do centro da cidade e a sua área é de aproximadamente 2 Km². As indústrias mais relevantes nesta área fazem parte do Complexo Químico de Estarreja e entre elas destacam-se:

- ❖ Anilina Portugal – indústria produtora de ácido nítrico, anilina e nitrobenzeno;
- ❖ Cires – indústria produtora de resinas sintéticas a partir do monómero cloreto de vinilo (VCM);
- ❖ Dow Portugal – indústria produtora de polímeros de isocianato a partir de bases aromáticas;
- ❖ Quimigal – indústria produtora de sulfato de amónia a partir de ácido sulfúrico e amónia; produz também ácido nítrico e nitrato de amónia;
- ❖ Uniteca – indústria produtora de compostos cloro e soda-cáustica a partir de sal-gema.

2.2. Procedimento de recolha das amostras de solos e plantas

Em cada ponto de amostragem, primeiramente procedeu-se à recolha das plantas (incluindo as raízes e a parte aérea) para sacos de plástico, devidamente etiquetados. Após a colheita da planta, procedeu-se à recolha de solo no mesmo ponto.

As amostras de solo foram recolhidas a duas profundidades distintas (0-10 cm e 10-20 cm) com o auxílio de uma pá de plástico. Os solos recolhidos (\approx 1 kg) foram guardados em sacos de plástico, previamente etiquetados e imediatamente transportados para o laboratório. As coordenadas dos pontos amostrados foram obtidas com o auxílio de um GPS.

2.3. Preparação e armazenamento das amostras de solos e plantas

Já no laboratório, procedeu-se ao pré-tratamento das amostras de solo de acordo com o procedimento descrito na ISO 11464:1994. As amostras de solos foram colocadas a secar à temperatura ambiente, durante aproximadamente 4-6 dias (até peso constante). Durante estes dias os solos foram remexidos e os agregados foram desfeitos. Depois de secos, procedeu-se à crivagem das amostras de solo utilizando um crivo de Nylon® de 2 mm. A fracção < 2 mm foi armazenada em sacos de plástico à temperatura ambiente e na ausência de luz, até se proceder à sua análise.

Quanto às plantas, assim que se chegou ao laboratório procedeu-se à lavagem da parte aérea com água corrente (da torneira). Após a sua lavagem com água corrente, procedeu-se a uma nova lavagem das folhas com água destilada com o auxílio de uma escova de plásticos, de forma a retirar partículas de solo agarradas à planta. As plantas foram deixadas a secar ao ar durante aproximadamente 1 dia. Seguidamente, a parte aérea das plantas recolhidas foram secas em barcas de alumínio numa estufa a 40°C, até peso constante. Posteriormente, após se encontrarem completamente secas, as amostras foram moídas num moinho de café Taurus Aromatic e colocadas em sacos de plásticos devidamente etiquetados à temperatura ambiente e na ausência de luz, até se proceder à sua análise.

2.4. Análise dos solos e das plantas

Os parâmetros avaliados para as amostras de solo seco e peneirado a < 2 mm foram:

- ❖ pH_{CaCl2}
- ❖ Carbono orgânico (%)
- ❖ Distribuição dos tamanhos das partículas de solo (determinação da percentagem de argilas (%))
- ❖ Concentração de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn após a digestão com *aqua regia* (HNO₃:HCl 3:1) (mg kg⁻¹ p.s.) (fracção “pseudo-total” do elemento)
- ❖ Concentração de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn após a extração com 0,01 M CaCl₂ (mg kg⁻¹ p.s.) (fracção disponível do elemento)

Os parâmetros avaliados para as amostras de plantas secas foram:

- ❖ Concentração de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn após pulverização a 450°C e digestão em *aqua regia*. (mg kg⁻¹ p.s.)

No início do trabalho e após cada extração, todo o material utilizado foi adequadamente lavado com uma solução de detergente Decon 90® a 5%, onde o material foi imerso durante 24 horas e subsequentemente passado por água da torneira e por fim por água ultrapura. Posteriormente, foi colocado em ácido nítrico a 25% (v/v), à temperatura ambiente durante pelo menos 24 horas. Após imersão no ácido, o material foi passado por água ultrapura.

De seguida é feita uma descrição detalhada das soluções e metodologias analíticas utilizadas para avaliar os parâmetros anteriormente referidos.

2.4.1. Determinação do pH_{CaCl2} nas amostras de solo

Para preparação da solução de CaCl₂ 0,01 M, dissolveu-se 1,47 g de cloreto de cálcio di-hidratado (CaCl₂·2H₂O) em água destilada e num balão de 1000 mL (ISO 10390:1994). Num frasco de plástico de 100 mL colocou-se 10 mL de cada amostra de solo e adicionou-se cinco vezes o seu volume de uma solução de CaCl₂ 0,01M. Seguidamente, a suspensão foi agitada vigorosamente durante 5 minutos com o auxílio de um agitador mecânico (Agitador de braços Vibromatic P Selecta). O medidor de pH foi calibrado com soluções tampão de pH 4,00 e 7,00. Após agitação, a suspensão foi deixada em repouso e ao fim de 2 horas efetuaram-se leituras de pH, sendo feita uma nova leitura passadas 24 horas após a primeira leitura. Todas as suspensões foram preparadas em duplicado e foram realizados 2 brancos por cada série de 20 amostras, de acordo com o procedimento (ISO 10390:1994).

2.4.2. Determinação do carbono orgânico nas amostras de solo

Diluiu-se 340 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado ($\rho = 1,19$ g/mL) em água destilada num balão de 1000 mL, para preparar uma solução de HCl 4 M. Para se proceder à análise do conteúdo de carbono orgânico, colocou-se num copo de vidro uma porção de uma amostra representativa de solo, previamente peneirada a 2 mm de acordo com a ISO 11464:1994 e adicionou-se um excesso de solução de HCl 4M. Os copos foram colocados num banho de areia à temperatura ambiente durante 4 horas. Após as 4 horas, as amostras

foram colocadas durante 16 horas a uma temperatura de aproximadamente 100°C (banho de areia). O conteúdo de carbono orgânico foi determinado utilizando um instrumento de análise elementar para CHNS (LECO, CHNS-932). Neste sistema, o carbono presente no solo é oxidado a dióxido de carbono (CO₂) através do aquecimento do solo a pelo menos 900°C num fluxo de oxigénio que se encontra livre de dióxido de carbono. A quantidade de dióxido de carbono libertada é quantificada através de um detetor de infravermelho. Para esta análise também se procedeu à realização de 2 réplicas por cada amostra.

2.4.3. Distribuição do tamanho das partículas do solo

A percentagem de argilas presente nas amostras de solo foi determinada através de uma análise granulométrica realizada por difração laser. O equipamento utilizado (Coulter LS230) permite determinar o tamanho das partículas numa gama de 0,04-2000 µm. Foi pesada uma amostra de cerca de 0,40 g da fração < 1 mm e adicionada água destilada. Após a sonificação (ultra-sons) durante 10 minutos, as amostras foram analisadas por difração laser. A fração de argilas na amostra é a correspondente às partículas de solo < 0,002 mm.

2.4.4. Determinação dos conteúdos “pseudo-totais” de PTEs nas amostras de solo

A digestão de solos com *aqua regia* foi realizada de acordo com o procedimento da ISO 11466:1995. Esta digestão foi realizada num laboratório externo à Universidade (Laboratório Acme – Canadá). As amostras de solo secas e crivadas (< 2 mm) foram digeridas com uma mistura de HNO₃/HCl (3:1) durante 16 horas à temperatura ambiente, seguida de digestão com refluxo durante 2 horas. As concentrações de PTEs nos extractos de *aqua regia* foram analisadas por Espectrometria de Massa com Fonte Indutiva de Plasma (ICP-MS, (Perkin Elmer Elan 6000/9000) para determinação dos seguintes elementos (os limites de quantificação são indicados entre parênteses em µg L⁻¹): Al (10), Fe (5), Mn (2), Cr(0,05), Ni (0,5), Cd (0,1), Co (0,1), Cu (0,5), Zn (5), As (0,5), Pb(0,1) e Ba (0,1). Nesta análise foram realizadas 2 réplicas de cada amostra. Os seguintes materiais de referência foram utilizados para controlo de qualidade dos resultados: CMI7004 (“Loam soil”), BCR-142R (“light sandy soil”) e BCR-143R (“sewage sludge amended soil”). As percentagens de recuperação médias de cada elemento foram de 91% (As), 94%(Cu), 94% (Zn), 95% (Pb), 97% (Mn), 99% (Co), 101% (Ni), 101% (Ba, valor indicativo), 106% (Cr) e 109% (Cd).

2.4.5. Determinação dos conteúdos totais de PTEs nas amostras de plantas

As concentrações de PTEs nas amostras de plantas (parte aérea) foram determinadas por ICP-MS após digestão em *aqua regia*. As amostras de plantas foram pulverizadas a 450°C e 0,5 g de cada amostra de planta foi lixiviada a quente (95°C) em *aqua regia* durante 60 minutos. Após arrefecimento, a solução foi diluída para um volume final de 10 mL com uma solução de HCl 5%. Esta digestão foi realizada num laboratório externo à Universidade (Laboratório Acme – Canadá). Os limites de quantificação foram os seguintes (em mg kg⁻¹): As (0,1); Ba (0,1); Cd (0,01); Co (0,01); Cr (0,1); Cu (0,01); Ni (0,1); Pb (0,01) e Zn (0,1). Também para esta análise foram realizadas 2 réplicas de cada amostra. O seguinte material de referência foi utilizado para controlo de qualidade dos resultados: BCR-060 (“Aquatic plant – *Lagarosiphon major*”). As percentagens de recuperação médias de cada elemento foram de 96% (Cu), 95% (Zn), 97% (Pb), 96% (Mn) e 94% (Cd).

2.4.6. Determinação da concentração disponível de PTEs nos solos: extração com cloreto de cálcio (0,01 M CaCl₂)

Em tubos de centrífuga de 50 mL foram pesadas aproximadamente 3 g de cada uma das amostras de solo. Em seguida, adicionou-se 30 mL da solução de extração 0,01 M CaCl₂. Os tubos foram agitados num agitador mecânico (Reax 2 - Heidolph) durante duas horas e posteriormente colocados numa centrífuga Centurion Scientific K3 Series a uma velocidade de 3000 rpm, à temperatura ambiente, durante 10 minutos. Após a centrifugação, as amostras foram deixadas a repousar 30 minutos, procedendo-se depois à sua filtração por vácuo (filtro 0,45 µm). Depois de filtradas as amostras foram acidificadas com 0,01 mL de uma solução de HNO₃ 0,1 M e preservadas a 4°C até à sua análise. Todas as suspensões foram preparadas em duplicado e foram realizados 2 brancos em cada série de 8 amostras. As concentrações de PTEs nos extratos de CaCl₂ foram determinadas por ICP-MS (Thermo X-Series quadrupole ICP-MS (Thermo Scientific)) no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro. Os limites de quantificação dos vários elementos foram os seguintes (indicados entre parênteses em µg L⁻¹): Al (1), Fe (10), Mn (1,5), Cr (1,5), Ni (1), Cd (0,5), Co (0,1), Cu (2), Zn (1), As (1), Pb (0,1) e Ba (1).

2.5. Espectrômetro de massa com fonte indutiva de plasma (ICP-MS)

O equipamento usado neste trabalho para analisar os extratos de cloreto de cálcio foi um ICP-MS Thermo X-Series com um nebulizador Burgener (1mL/min) e cones de níquel, que se encontra no Laboratório Central de Análises (LCA) da Universidade de Aveiro. O ICP-MS (Figura 5) é um instrumento analítico multi-elementar, com limites de detecção baixos e uma gama de concentrações de trabalho alargada, quando comparado com outras técnicas de análise multi-elementar.

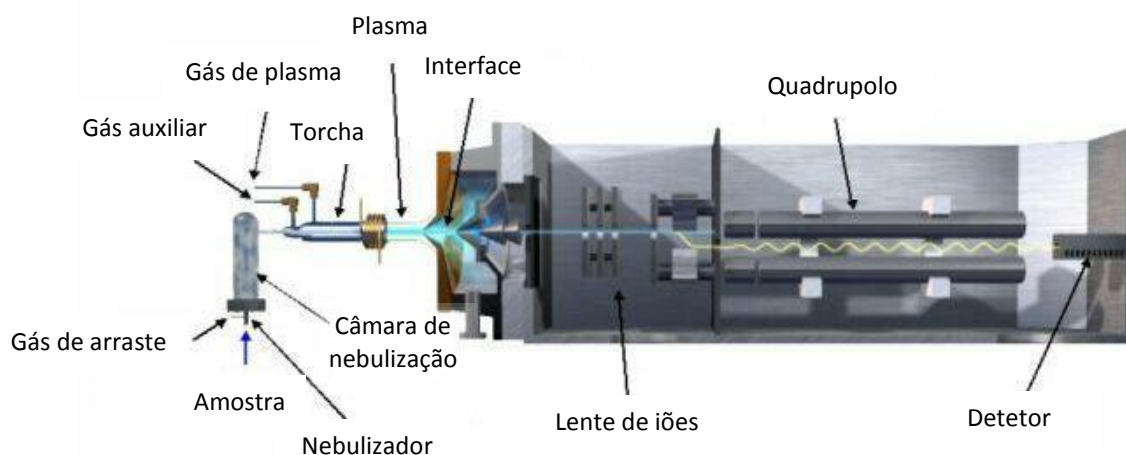


Figura 5 – Espectrômetro de massa com fonte indutiva de plasma (ICP-MS).

O equipamento permite processar um grande número de amostras em pouco tempo e torna-se bastante vantajoso em análises com elevado número de amostras e/ou elementos. Permite ainda fazer determinações isotópicas e acoplar outros instrumentos, como por exemplo cromatografia líquida (Vogel *et al.*, 1997; Hennebruder *et al.*, 2004). Neste equipamento, o plasma é uma nuvem quente de gás árgon, entre 6000K e 10000K e parcialmente ionizada (aproximadamente 1%). O plasma é sustentado por um campo de radiofrequências. A amostra chega ao plasma como um aerossol. Contudo as amostras são líquidas e, por isso, para serem convertidas num aerossol é utilizado um nebulizador. No plasma, o solvente da amostra é totalmente evaporado e os compostos presentes são decompostos nos seus átomos constituintes (dissociação, atomização). Os átomos de analito são, na maioria dos casos, praticamente todos ionizados. No espectrômetro de massa, os íões são separados, e os elementos identificados de acordo com a sua razão

massa carga (m/z), sendo a concentração do elemento proporcional ao número de iões. A separação dos iões é proporcionada por um quadrupolo e a deteção por um multiplicador de electrões. O fator de proporcionalidade entre resposta e concentração de analito diz respeito apenas a uma fração dos átomos de analito que são aspirados até ao detetor na forma de iões. O fator de proporcionalidade é determinado pela análise de soluções de calibração (ISO 17294:2005; EPA:1994a; EPA:1994b). O espectrómetro é capaz de varrer uma gama de massas de 5 m/z (AMU) a 250 m/z (AMU) (Lítio a Urânio), com uma resolução não inferior a uma diferença de 1 m/z (AMU) entre picos e de 5% relativamente à altura do pico (m é a massa relativa para uma espécie de átomos e z o número de carga) (ISO 17294:2005).

A introdução no plasma das soluções a serem analisadas é feita com uma bomba peristáltica e o auxílio de um nebulizador e de uma câmara de nebulização. A bomba peristáltica permite que a amostra seja aspirada até ao nebulizador e a solução é nessa altura, convertida num aerossol, recorrendo a um fluxo de gás (árgon). Grande parte do aerossol é removido na câmara de nebulização, por colisão com as paredes ou outras partes desta e é drenado como líquido para o esgoto. O que resta do aerossol é depois transferido para o plasma pelo tubo injetor da torcha, com o auxílio do gás do nebulizador. Segue-se a interface ICP e MS onde os iões entram no sistema de vácuo e seguem para o espectrómetro de massa. Depois os iões atravessam um sistema de lentes onde são direcionados ou focados para entrar no analisador (quadrupolo). No analisador os iões são separados de acordo com a sua razão massa carga (m/z) e posteriormente são contabilizados no detetor multiplicador de eletrões (ISO 17294:2005; EPA:1994a; EPA:1994b).

2.6. Análise estatística dos dados

O SPSS 17.0 para Windows foi o programa utilizado para a análise estatística dos dados. A análise estatística dos dados englobou a realização de caixas de bigodes, gráficos de dispersão e análise de regressão linear múltipla. As caixas de bigodes foram realizadas com o intuito de observar possíveis diferenças na concentração de PTEs entre as duas áreas em estudo (urbana e industrial). Relativamente aos gráficos de dispersão, pretendeu-se observar a possível relação existente entre a concentração total dos elementos e a concentração disponível desses mesmos elementos nos solos. Foram também avaliadas as

possíveis relações entre a concentração total dos elementos e a sua respetiva concentração nas plantas. A análise de regressão linear múltipla teve como objectivo derivar funções empíricas que permitam estimar a concentração de um determinado PTE na solução do solo e na planta a partir da concentração “pseudo-total” desse mesmo PTE no solo e das principais propriedades do solo (pH, % de matéria orgânica e a % de argilas).

2.7. Derivação de funções empíricas

Neste estudo foram derivadas três funções empíricas, de forma a estimar a concentração de um determinado PTE na solução do solo e nas plantas e que foram as seguintes:

- ✓ Função empírica de partição de PTEs entre a fase sólida do solo e a solução do solo;
- ✓ Função empírica de transferência de PTEs do solo para as plantas;
- ✓ Função empírica de transferência de PTEs da solução do solo para as plantas.

Estas funções são descritas em detalhe seguidamente.

Função empírica de partição de PTEs entre a fase sólida do solo e a solução do solo

A abordagem de Freundlich (Rodrigues *et al.*, 2010 (b)) foi aplicada para criar um modelo empírico que permitisse estimar a concentração disponível de PTEs no solo a partir de uma função que englobe a concentração “pseudo-total” de PTEs no solo e as principais propriedades do solo (pH, matéria orgânica e teor em argilas). A análise de regressão linear múltipla foi formulada de acordo com a equação seguidamente apresentada (Rodrigues *et al.*, 2010 (a)):

$$\log[\text{PTE}_{\text{disponível}}] = \text{constante} + \log[\text{PTE}_{\text{total}}] + \log_{10}(\text{propriedades do solo}) \quad (4), \text{ onde}$$

$[\text{PTE}_{\text{disponível}}]$ - concentração disponível de cada PTE no solo em mg kg^{-1} ;

$[\text{PTE}_{\text{total}}]$ - concentração pseudo-total de cada PTE no solo em mg kg^{-1} .

Função empírica de transferência de PTEs da solução do solo para as plantas

Neste estudo também foi testada a hipótese de a concentração de PTEs nas plantas poder ser estimada através de uma função que engloba a concentração “pseudo-total” de PTEs no solo juntamente com as principais propriedades do solo (Krauss *et al.*, 2002). A análise de regressão linear múltipla foi formulada de acordo com a equação seguidamente apresentada (Krauss *et al.*, 2002):

$$\log[\text{PTE}_{\text{planta}}] = \text{constante} + \log[\text{PTE}_{\text{solo}}] + \log_{10}(\text{propriedades do solo}) \quad (5), \text{onde}$$

[PTE_{planta}] - concentração de cada PTE na planta em mg kg⁻¹;

[PTE_{total}] – concentração pseudo-total de cada PTE no solo em mg kg⁻¹.

Função empírica de transferência de PTEs da solução do solo para as plantas

A hipótese de que a concentração de PTEs nas plantas poder ser estimada através de uma função que inclui a concentração de PTEs na solução do solo também foi estudada. A análise de regressão linear formulada é apresentada na equação 6:

$$\log[\text{PTE}_{\text{planta}}] = \text{constante} + \log[\text{PTE}_{\text{disponível}}] \quad (6), \text{onde}$$

[PTE_{disponível}] - concentração disponível de cada PTE no solo em mg kg⁻¹;

[PTE_{planta}] – concentração de cada PTE na planta em mg kg⁻¹.

Capítulo 3

Resultados

3. Resultados

Seguidamente é feita uma apresentação dos resultados obtidos. Inicialmente é apresentada uma análise das propriedades do solo quer na área industrial, quer na área urbana. Depois é feita uma descrição dos conteúdos “pseudo-totais” e disponíveis de PTEs nos solos e das respetivas concentrações totais nas amostras de plantas quer para a área urbana quer para a área industrial. A possível relação entre os conteúdos de PTEs no solo e nas plantas será avaliada através da análise de gráficos de dispersão. Finalmente serão discutidas funções empíricas de partição de PTEs entre a fase sólida do solo e a solução do solo; de transferência de PTEs do solo para as plantas; e de transferência de PTEs da solução do solo para as plantas.

3.1. Propriedades das amostras de solo

Em seguida apresentam-se os resultados obtidos para o pH, percentagem de argilas e carbono orgânico nas amostras de solo.

✓ pH

Nas Tabelas 2 e 3 dos Anexos, encontram-se os valores obtidos para as diferentes propriedades analisadas nos solos em estudo. Nas Figuras 6 e 7, são apresentados os valores de pH das amostras de solo da área industrial e da área urbana, respetivamente.

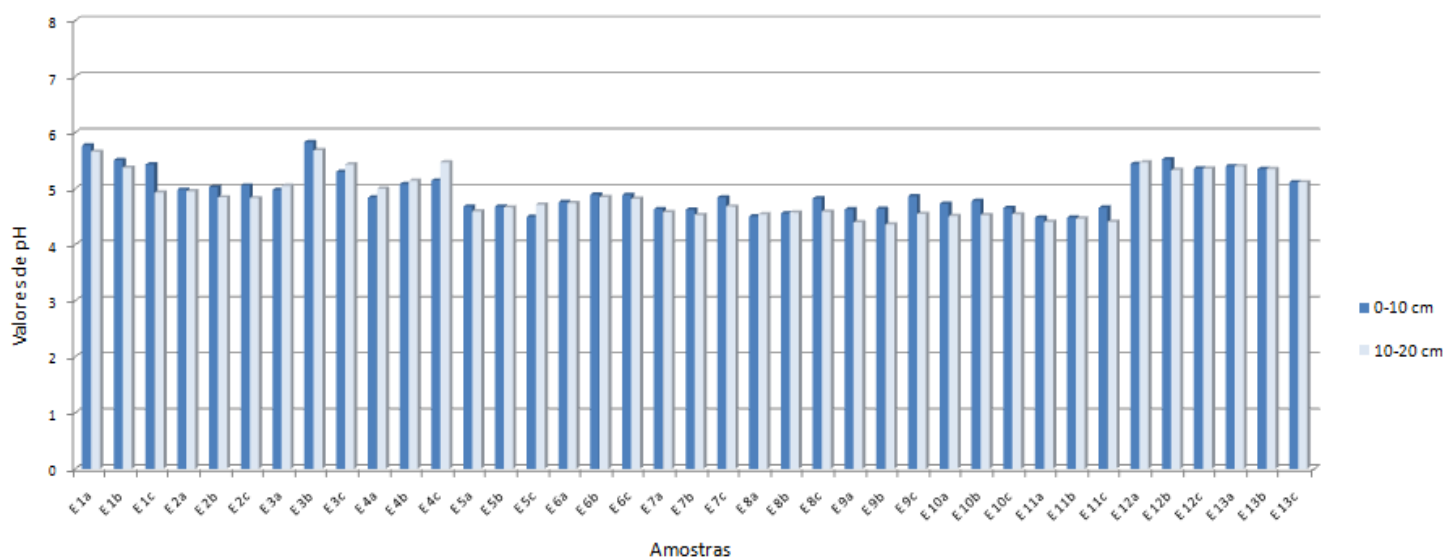


Figura 6 – Valores de pH das amostras de solos da área industrial.

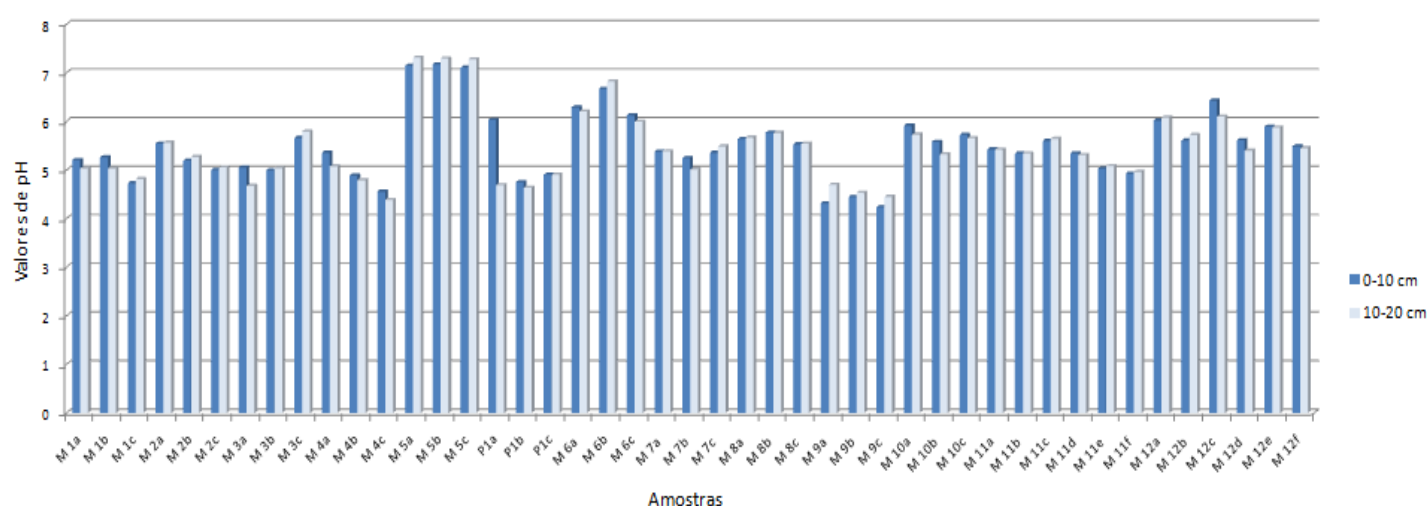


Figura 7 – Valores de pH das amostras de solos da área urbana.

Na Tabela 3 apresenta-se um resumo dos valores apresentados nas Figuras 6 e 7.

Tabela 3 – Valores de pH dos solos da área industrial e urbana.

Profundidade	Valores de pH					
	0-10 cm			10-20 cm		
	Máximo	Mínimo	Mediana	Máximo	Mínimo	Mediana
Área industrial	5,7	4,4	4,8	5,8	4,5	4,9
Área urbana	7,2	4,2	5,4	7,3	4,4	5,4

A análise da Tabela 3 permite verificar que a área industrial apresenta uma gama de valores de pH mais estreita do que a área urbana. Relativamente à mediana observa-se que esta é superior na área urbana para ambas as profundidades em estudo (Tabela 3). É também possível observar através da Figura 7 que todas as amostras de solos do local M5 apresentam valores de pH superiores a 7, contrariamente às restantes amostras que têm valores entre 4,2 e 6,8. Os valores obtidos nas amostras do local M5 podem ser devidos às atividades industriais (proximidade a uma refinaria de óleo) e/ou ao tráfego rodoviário (proximidade à Autoestrada do Litoral Norte – A28). Não se observaram diferenças relevantes de pH entre as duas profundidades de solo.

✓ Percentagem de argilas

As Figuras 8 e 9 apresentam a percentagem de argilas nos solos da área industrial e da área urbana, para as duas profundidades estudadas.

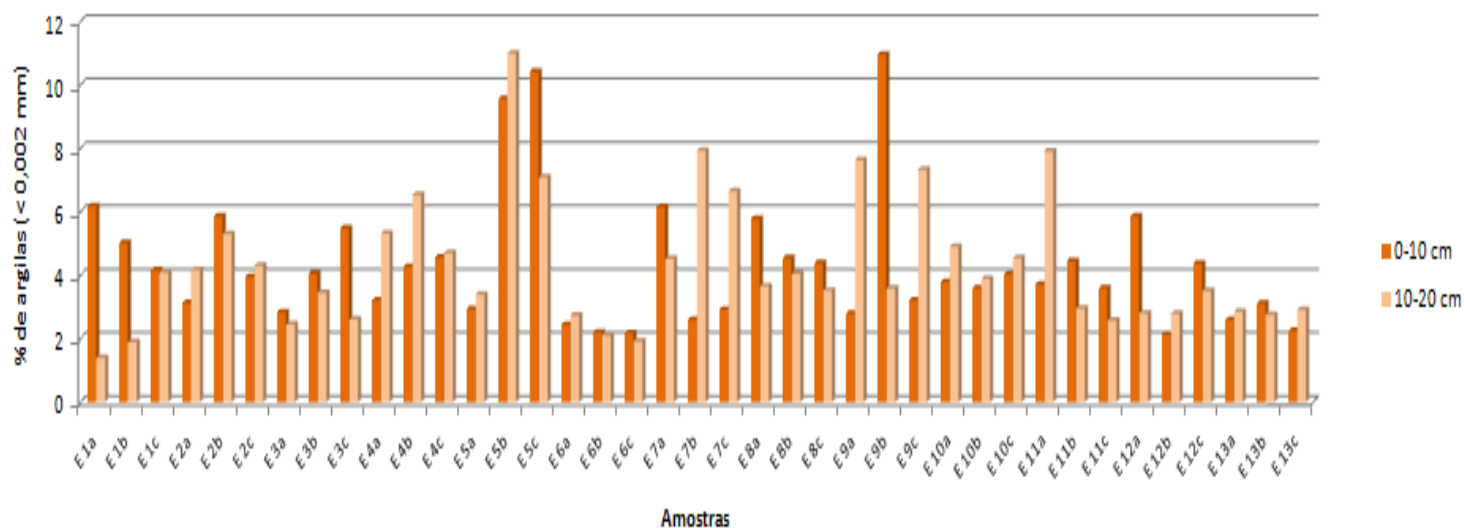


Figura 8 – Percentagem (%) de argilas nas amostras de solos da área industrial.

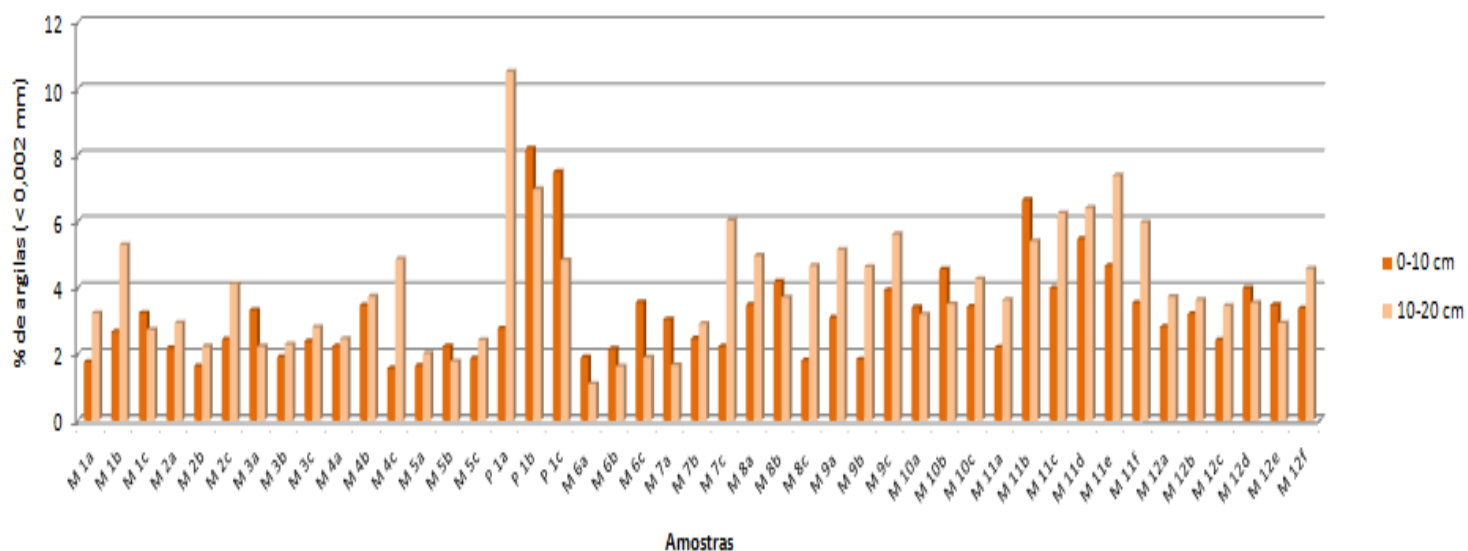


Figura 9 – Percentagem (%) de argilas nas amostras de solos da área urbana.

Na Tabela 4 apresenta-se um resumo dos valores das Figuras 8 e 9.

Tabela 4 – Percentagem (%) de argilas nos solos da área industrial e urbana.

Profundidade	% de argilas					
	0-10 cm			10-20 cm		
	Máximo	Mínimo	Mediana	Máximo	Mínimo	Mediana
Área industrial	11	2,1	3,7	11	1,4	4,0
Área urbana	8,2	1,6	3,0	11	1,1	3,6

Quanto à % de argilas verifica-se que esta é superior nos solos da área industrial (Figuras 8 e 9), tendo-se observado uma mediana de 3,7% na área industrial e de 3,0% na área urbana, na profundidade 0-10 cm e 4,0% e 3,6% na profundidade 10-20 cm (Tabela 4). De entre os solos da área industrial, os locais E5b, E5c e E9b são aqueles que apresentam maior teor de argilas nos solos. Já na área urbana, solos do local P1 e M11 destacam-se com maior teor de argilas.

✓ Carbono orgânico

Nas Figuras 10 e 11apresenta-se a % de carbono orgânico nas várias amostras de solos para as duas profundidades estudadas.

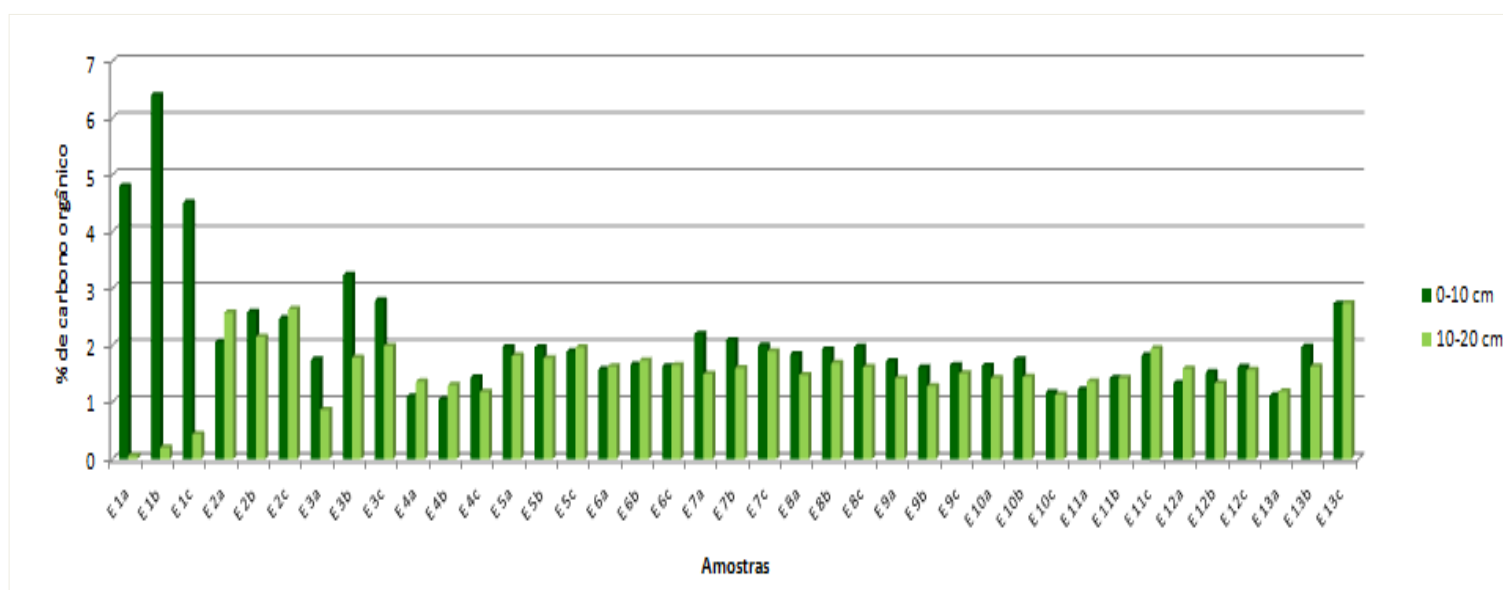


Figura 10 – Percentagem (%) de carbono orgânico nas amostras de solos da área industrial.

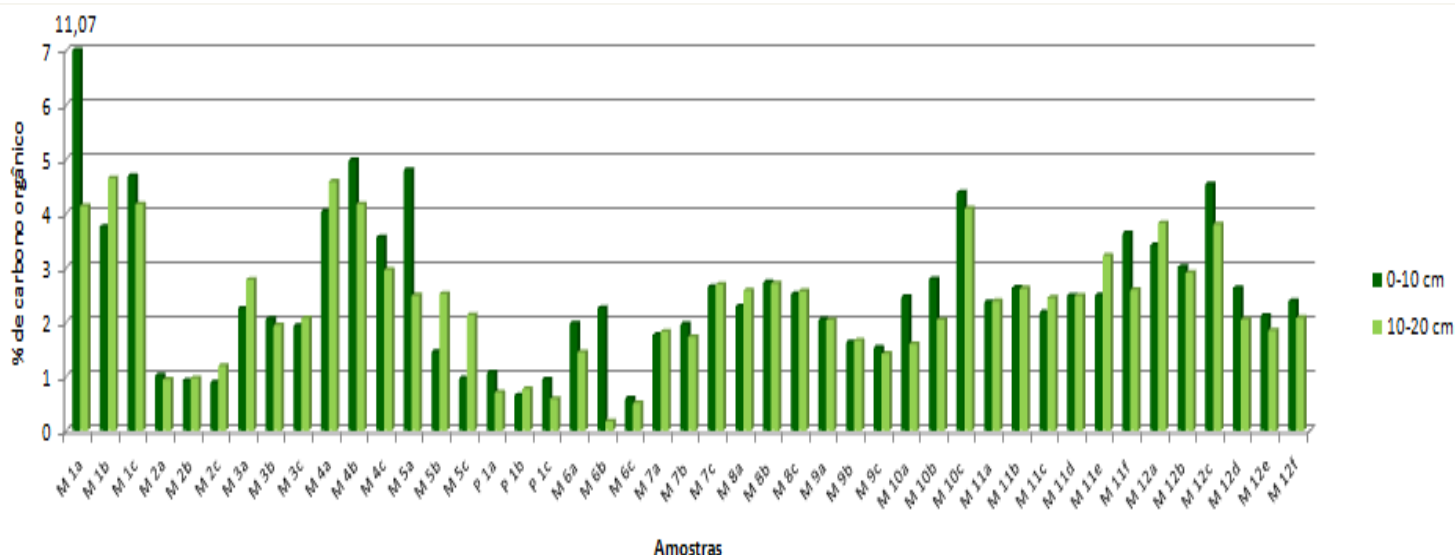


Figura 11 – Percentagem (%) de carbono orgânico nas amostras de solos da área urbana.

Na Tabela 5 é apresentado um resumo dos valores das Figuras 10 e 11.

Tabela 5 – Percentagem (%) de carbono orgânico nos solos da área industrial e urbana.

Profundidade	% de carbono orgânico					
	0-10 cm			10-20 cm		
	Máximo	Mínimo	Mediana	Máximo	Mínimo	Mediana
Área industrial	6,4	1,0	1,8	2,7	0,06	1,6
Área urbana	11	0,6	2,0	4,6	0,2	2,4

Verifica-se que a % de carbono orgânico é relativamente superior nos solos da área urbana (mediana 2,0 e 2,4% nas profundidades 0-10 e 10-20 cm) comparativamente à área industrial (mediana de 1,8 e 1,6%) (Tabela 5). Observa-se que os solos E1 a, b c (profundidade 0-10 cm) apresentam uma elevada % de carbono orgânico comparativamente aos restantes solos da área industrial (Figura 9). Estes valores podem ser explicados pelo facto destes solos terem sido recolhidos numa vala que foi utilizada até aos anos 1970-80 para transporte de efluentes do Complexo Químico de Estarreja. Esta vala está parcialmente inundada durante parte do ano (Outono-Inverno), sendo que aqui se acumulam restos de plantas e matéria orgânica. Na área urbana verificou-se uma maior variabilidade nos conteúdos de carbono orgânico, relativamente à área industrial. Esta maior variabilidade deverá estar associada à maior heterogeneidade nas práticas agrícolas/

hortícolas e consequente fertilização de solos que ocorre nos diferentes locais amostrados na área do “Grande Porto” (geograficamente mais afastados do que no caso da área industrial de Estarreja).

3.2. Conteúdo “pseudo-total” de PTEs nas amostras de solos

As concentrações pseudo-totais de PTEs nas amostras de solo encontram-se apresentadas nas Tabelas 4 e 5 dos Anexos e na Figura 12.

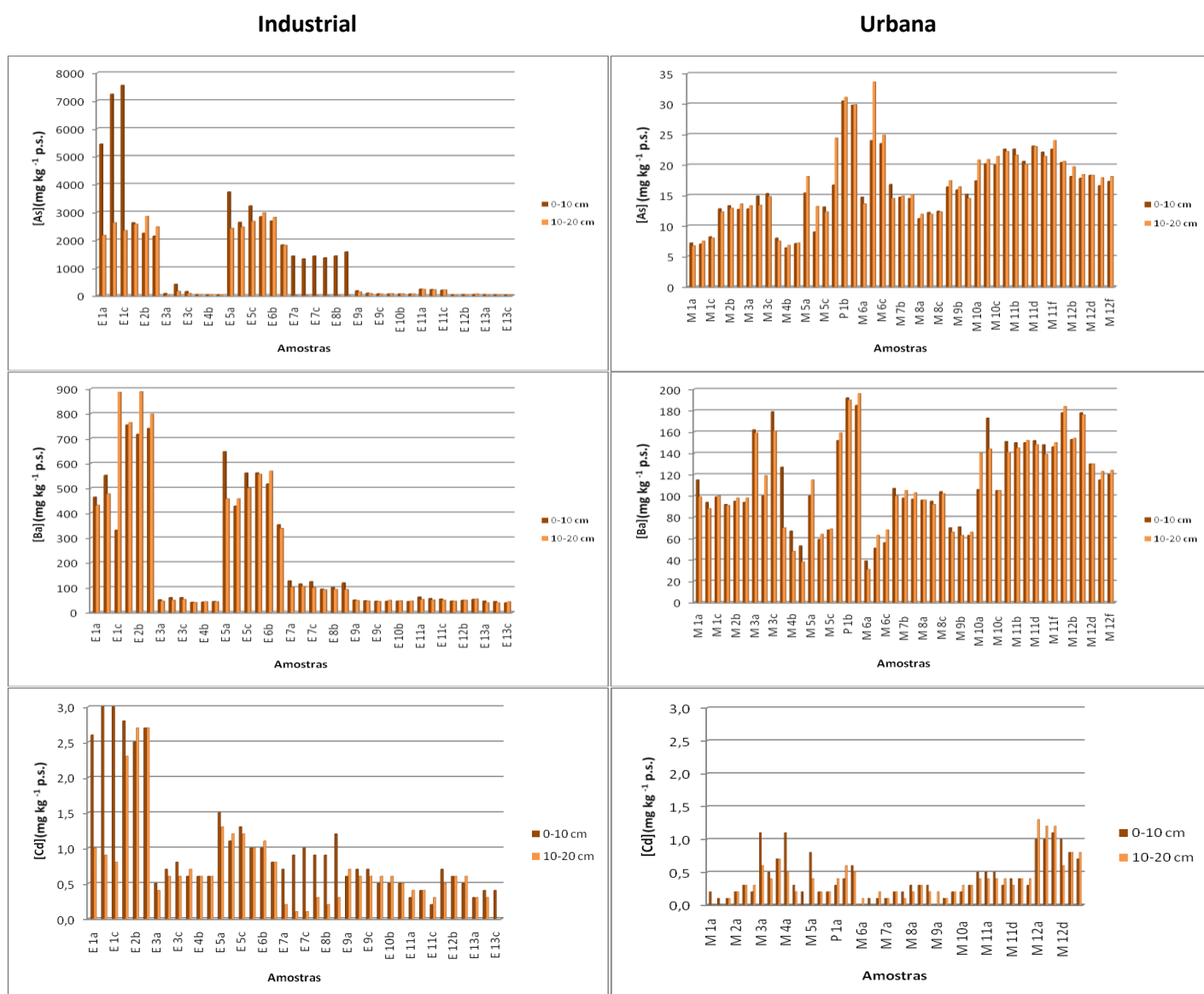


Figura 12 – Concentração dos PTEs em estudo (mg kg⁻¹, p.s.) nos solos da área industrial e urbana.

Industrial

Urbana

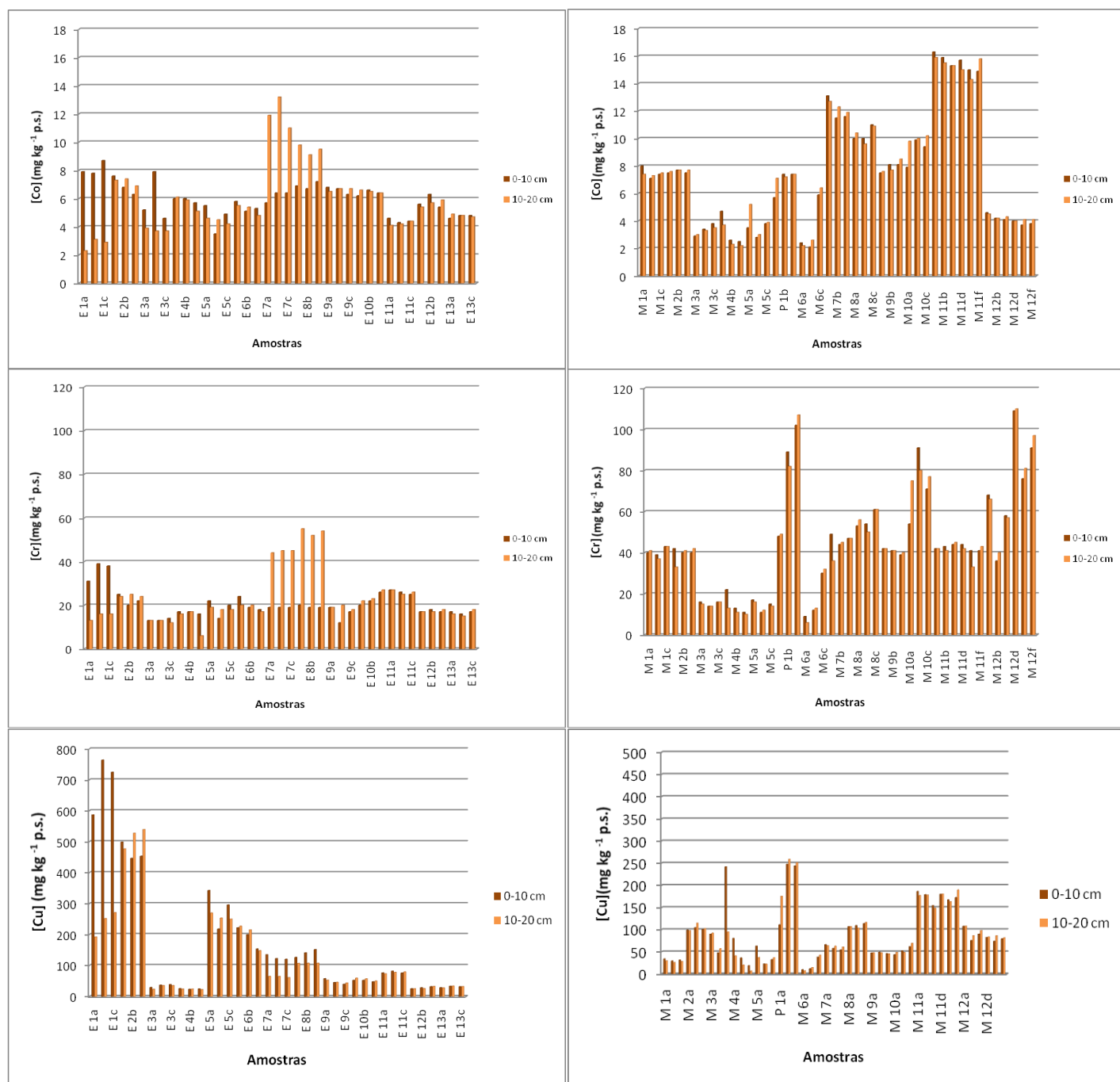


Figura 12 (Continuação) – Concentração dos PTEs em estudo (mg kg^{-1} , p.s.) nos solos da área industrial e urbana.

Industrial

Urbana

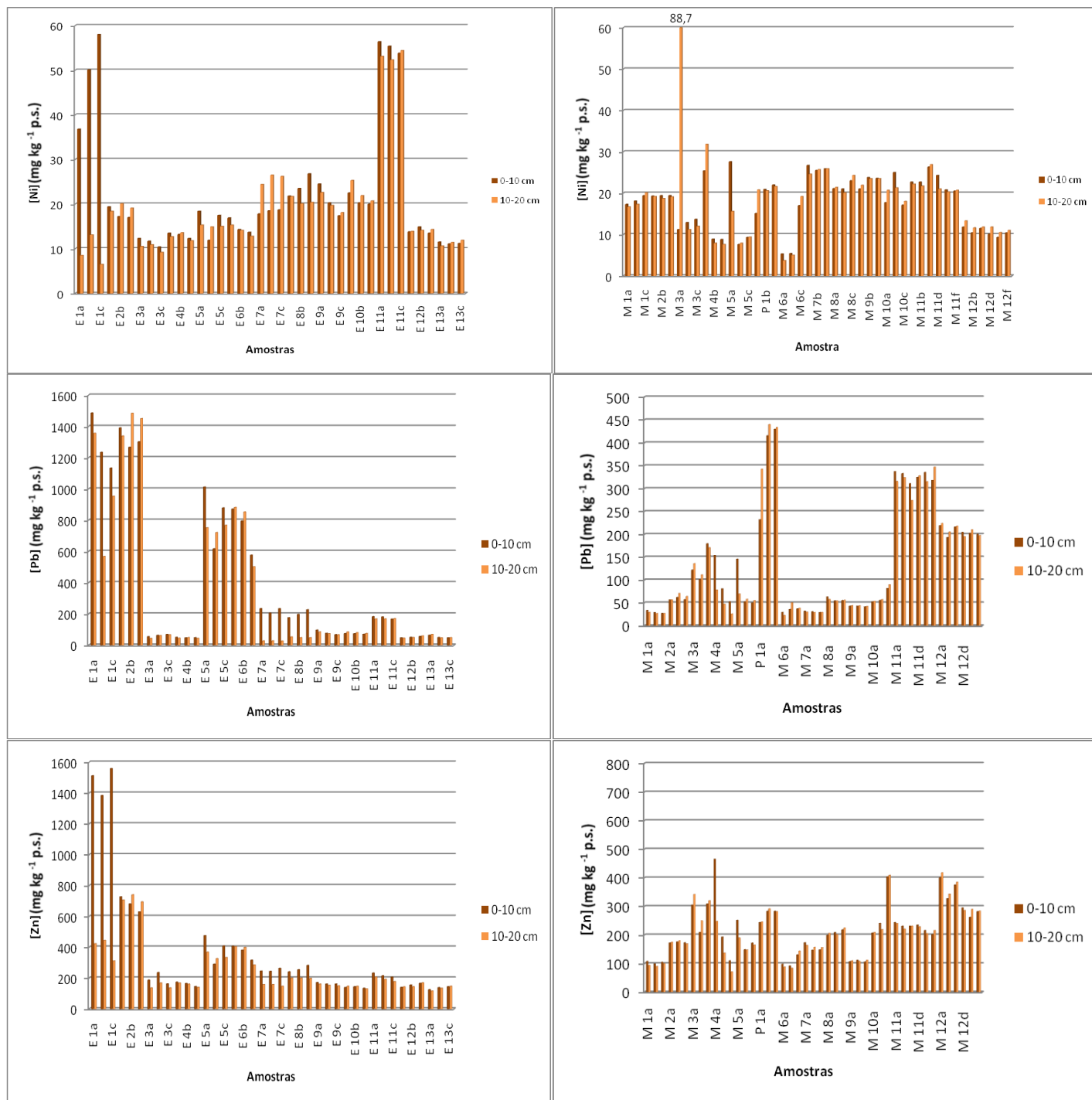


Figura 12 (Continuação) – Concentração dos PTEs em estudo (mg kg⁻¹, p.s.) nos solos da área industrial e urbana.

Analisando os resultados referentes às concentrações dos PTEs nos solos das duas áreas em estudo, verifica-se que as concentrações mais elevadas dos elementos As ($> 2000 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$), Ba ($> 300 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$), Cd ($> 1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$), Cu ($> 200 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$), Pb ($> 600 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$) e Zn ($> 200 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$) se encontram em nos solos da área industrial, mais precisamente nos locais E1, E2, E5 e E6 (amostras recolhidas numa vala que foi utilizada no passado para descarga de efluentes e que está próximo do Complexo Químico de Estarreja). Na área urbana as concentrações mais elevadas dos elementos As ($> 20 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$), Ba ($> 140 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$) e Pb ($> 200 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$) foram observadas em solos dos locais Porto 1, Maia 11 e Maia 12 (amostras recolhidas no interior do centro urbano do “Grande Porto”). Estas amostras foram recolhidas na proximidade de estradas de intenso tráfego rodoviário, o que poderá contribuir para explicar particularmente os valores de Pb e Ba observados (embora o Pb não seja já utilizado como aditivo na gasolina, foi usado durante muitos anos e a contaminação dos solos com este elemento ainda persiste). Relativamente ao Cr foram observados valores nos solos da área urbana que ultrapassam os $40 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ e mesmo os $100 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ Estes valores são superiores aos da área industrial. No âmbito deste trabalho não foi possível verificar se a origem da contaminação dos solos com Cr na área urbana está associada à utilização de fertilizantes ou se está relacionada com lixiviados provenientes da indústria (em particular a pequena indústria de curtumes). Tendo em conta a toxicidade deste elemento, a origem da contaminação nestes locais deverá ser investigada de modo mais aprofundado no futuro. No que diz respeito aos restantes elementos, quanto ao As observa-se que as amostras da área industrial apresentam concentrações geralmente superiores às da área urbana, contrariamente aos elementos Ba, Cu e Pb que apresentam concentrações ligeiramente superiores nos solos da área urbana. Por fim, os elementos Cd, Co, Ni e Zn apresentam concentrações muito semelhantes nas duas áreas em estudo.

Na Tabela 6 apresentam-se as concentrações medianas dos vários elementos em estudo e as gamas de valores observadas. É feita ainda uma comparação com outros dois estudos de qualidade de solos realizados em Portugal.

Tabela 6 – Medianas e gama de concentrações dos elementos em estudo e comparação com solos não contaminados (Inácio *et al.*, 2008) e solos contaminados Portugueses (Rodrigues *et al.*, 2010 (a)).

PTE	Área	Profundidade (cm)	Concentração (mg kg ⁻¹)		Valores de Referência* (mg kg ⁻¹)	Valores de Referência*** (mg kg ⁻¹)	
			Mediana	Gama	P95**	Mediana	Gama
As	Industrial	0-10	236	31-7555	48	54	6,3-2189
		10-20	72	12-2973			
	Urbana	0-10	16	6,4-30			
		10-20	16	6,7-34			
Ba	Industrial	0-10	60	39-755	141	62	16-599
		10-20	52	39-888			
	Urbana	0-10	105	39-192			
		10-20	105	31-196			
Cd	Industrial	0-10	0,7	0,2-3,0	< L.D.	0,4	0,10-3,7
		10-20	0,6	0,1-2,7			
	Urbana	0-10	0,3	0,1-1,1			
		10-20	0,3	0,1-1,3			
Co	Industrial	0-10	6,0	3,5-8,7	27	8	0,50-49
		10-20	5,5	2,3-13			
	Urbana	0-10	7,4	2,1-16			
		10-20	7,4	2,2-16			
Cr	Industrial	0-10	19	12-39	80	17	2,0-70
		10-20	19	6,0-55			
	Urbana	0-10	42	9,0-109			
		10-20	42	6,0-110			
Cu	Industrial	0-10	76	23-764	46	80	7,4-7635
		10-20	65	22-540			
	Urbana	0-10	76	9,9-248			
		10-20	82	7,1-256			
Ni	Industrial	0-10	18	10-58	52	16	4,5-45
		10-20	15	6,5-54			
	Urbana	0-10	19	5,3-28			
		10-20	20	3,7-89			
Pb	Industrial	0-10	176	47-1486	45	58	10-11546
		10-20	73	26-1484			
	Urbana	0-10	63	27-430			
		10-20	64	23-440			
Zn	Industrial	0-10	232	125-1559	107	137	17-1194
		10-20	168	116-740			
	Urbana	0-10	209	92-465			
		10-20	206	71-418			

* Valores obtidos no estudo “Soil Geochemical Atlas of Portugal” (Inácio *et al.*, 2008). Neste estudo, os locais de amostragem foram escolhidos de modo a representar solos não contaminados. Resultados apresentados referem-se aos valores obtidos para 165 amostras de solo superficial (fracção < 2 mm).

** Valores referentes a 95% do conteúdo dos elementos extraídos durante 1 hora com uma mistura de HCl-HNO₃-H₂O (3-2-1) a 95°C. Os extratos foram analisados por ICP-OES.

*** Valores obtidos no estudo “Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: Part I – The role of key soil properties in the variation of contaminants reactivity” (Rodrigues *et al.*, 2010 (a)). Neste estudo, os locais de amostragem englobaram solos não contaminados (Esposende) e solos contaminados (Estarreja – área industrial e Caveira, Lousal e Aljustrel – área mineira). Resultados apresentados referem-se aos valores obtidos para 136 amostras de solo superficial (fracção < 2 mm).

Pela análise da Tabela 6 verifica-se que a mediana da concentração dos elementos As, Cd, Cu, Pb e Zn nos solos da área industrial, para ambas as profundidades, é superior comparativamente aos valores destes elementos em solos não contaminados, obtidos no estudo “Soil Geochemical Atlas of Portugal” (Inácio *et al.*, 2008). Dos cinco PTEs acima referidos, o Cd e o Cu apresentam um valor de mediana muito semelhante à mediana referente à concentração destes dois elementos em solos contaminados, referidos no estudo de Rodrigues *et al.*, 2010 (a). Apesar de a mediana ser semelhante para estes dois elementos, a gama de concentrações para o Cu é mais estreita comparativamente à gama deste elemento em solos contaminados (Tabela 6). Já os elementos As, Pb e Zn apresentam medianas mais altas comparativamente ao estudo de Rodrigues *et al.*, 2010 (a), embora o Pb apresente uma gama de concentrações muito mais baixa relativamente ao anterior estudo em solos contaminados (Tabela 6). Os restantes elementos apresentam valores inferiores aos existentes em solos não contaminados, o que é indicativo da inexistência de contaminação relevante dos solos industriais por parte dos elementos Ba, Co, Cr e Ni. A partir desta análise torna-se importante salientar a existência de concentrações mais elevadas dos vários elementos nos solos recolhidos na área industrial a uma profundidade de 0-10 cm comparativamente à profundidade de 10-20 cm. Esta variabilidade tem a ver com o facto de terem sido encontradas, em particular nas amostras recolhidas em E1 a, b, c, diferenças relevantes no tipo de solo presente em ambas as profundidades (menor textura e maior conteúdo de matéria orgânica na camada 0-10 cm e solo mais arenoso e com menor conteúdo de matéria orgânica na camada 10-20 cm).

Relativamente aos solos da área urbana, verifica-se que apenas quatro elementos (Cd, Cu, Pb e Zn) apresentam uma mediana superior à obtida no estudo referente a solos não contaminados. A mediana obtida para os elementos Cd, Cu e Pb é semelhante à obtida para estes mesmos elementos em solos contaminados, embora se note a existência de uma gama de concentrações mais estreita comparativamente ao estudo de Rodrigues *et al.*, 2010 (a). O elemento Zn apresenta um valor de mediana duas vezes superior à mediana obtida para o mesmo estudo, apesar de a gama de concentrações para este elemento ser muito mais estreita relativamente à observada em solos contaminados. Os restantes cinco elementos têm medianas inferiores às dos solos não contaminados. Contrariamente à área industrial, o valor das medianas dos vários elementos na área urbana é muito semelhante no que diz respeito às duas profundidades analisadas (Tabela 6).

Seguidamente apresentam-se os resultados referentes às caixas de bigodes para as concentrações pseudo-totais dos 9 elementos analisados nos solos das duas áreas em estudo (Figura 13), de forma a permitir uma comparação mais fácil dos resultados obtidos na área urbana, relativamente à área industrial.

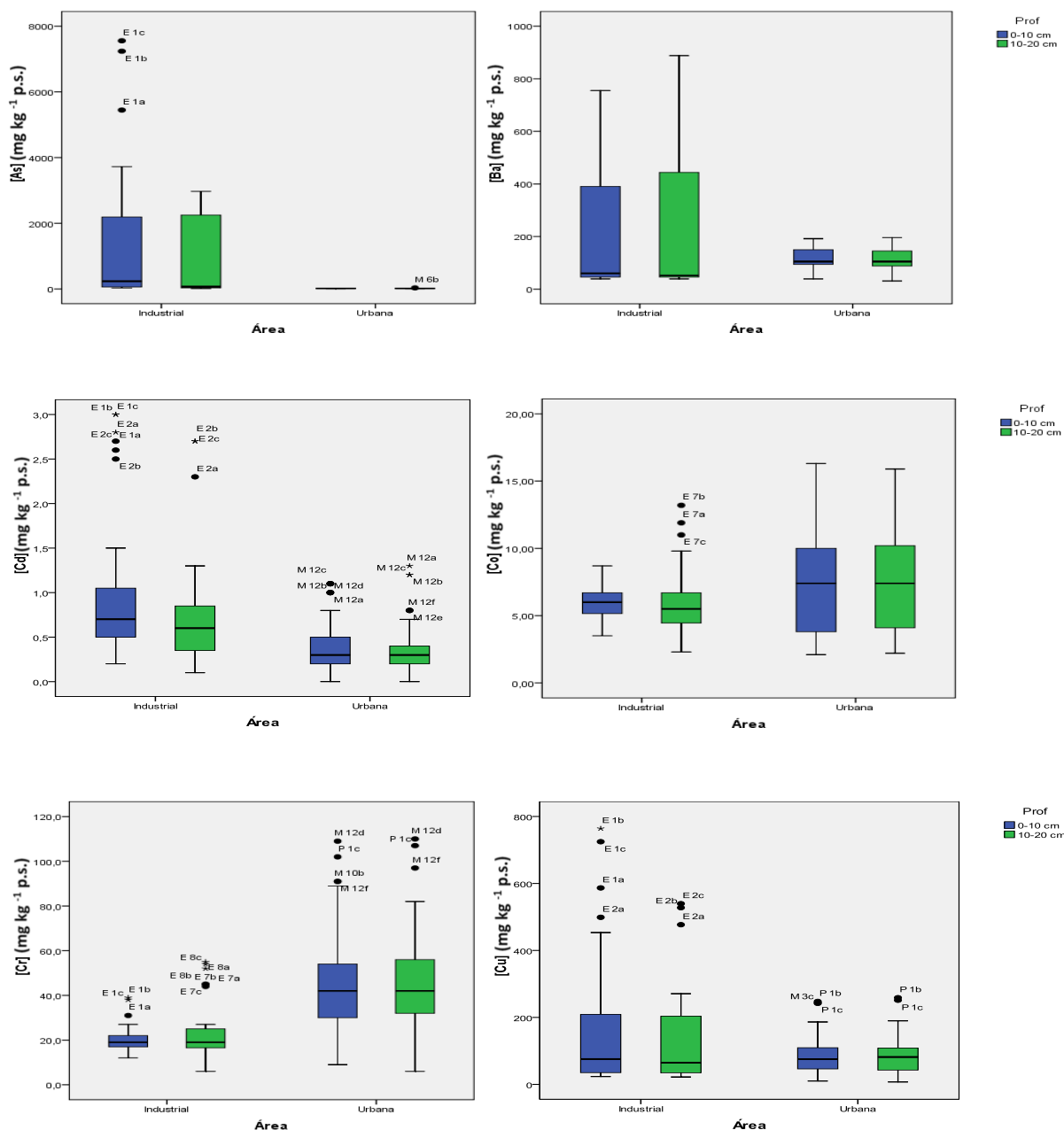


Figura 13 – Caixas de bigodes referentes às concentrações dos vários elementos em estudo (mg kg^{-1} , p.s.) nos solos das áreas industrial e urbana.

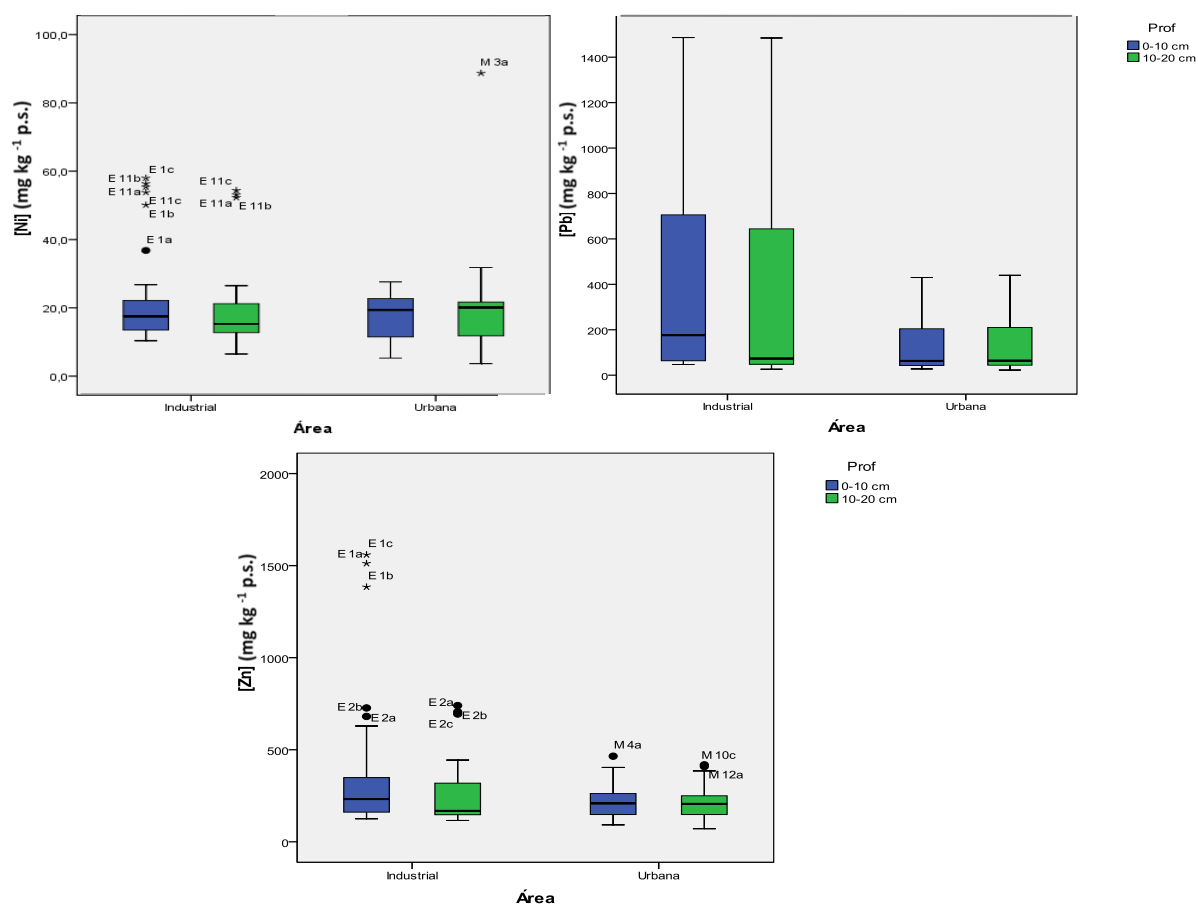


Figura 13 (Continuação) – Caixas de bigodes referentes às concentrações dos vários elementos em estudo (mg kg^{-1} , p.s.) nos solos das áreas industrial e urbana.

Pela análise da Figura 13 verifica-se que no caso do As, Cd e do Pb foram obtidas quer medianas mais elevadas, quer gamas de valores mais alargadas na área industrial relativamente à área urbana. Nos casos do Ba e do Cu foram igualmente obtidas gamas de valores mais alargadas na área industrial, embora as medianas sejam ligeiramente superiores nos solos urbanos (principalmente no caso do Ba). Para o Co e Cr foram obtidos valores superiores na área urbana relativamente à área industrial (medianas de cerca de 7 e 42 mg kg^{-1} p.s., para o Co e Cr respetivamente na área urbana comparativamente a valores de 6 e 19 mg kg^{-1} p.s. na área industrial). No caso do Ni não são de salientar diferenças relevantes entre a área urbana e a área industrial. Finalmente, para o Zn embora as medianas sejam comparáveis em ambas as áreas de estudo (cerca de 200 mg kg^{-1} p.s.), observou-se uma gama de valores ligeiramente mais alargada na área industrial.

3.3. Conteúdo disponível de PTEs nas amostras de solos

Os resultados da concentração disponível dos 9 PTEs nos solos encontram-se nas Tabelas 6 e 7 dos Anexos e na Figura 14.

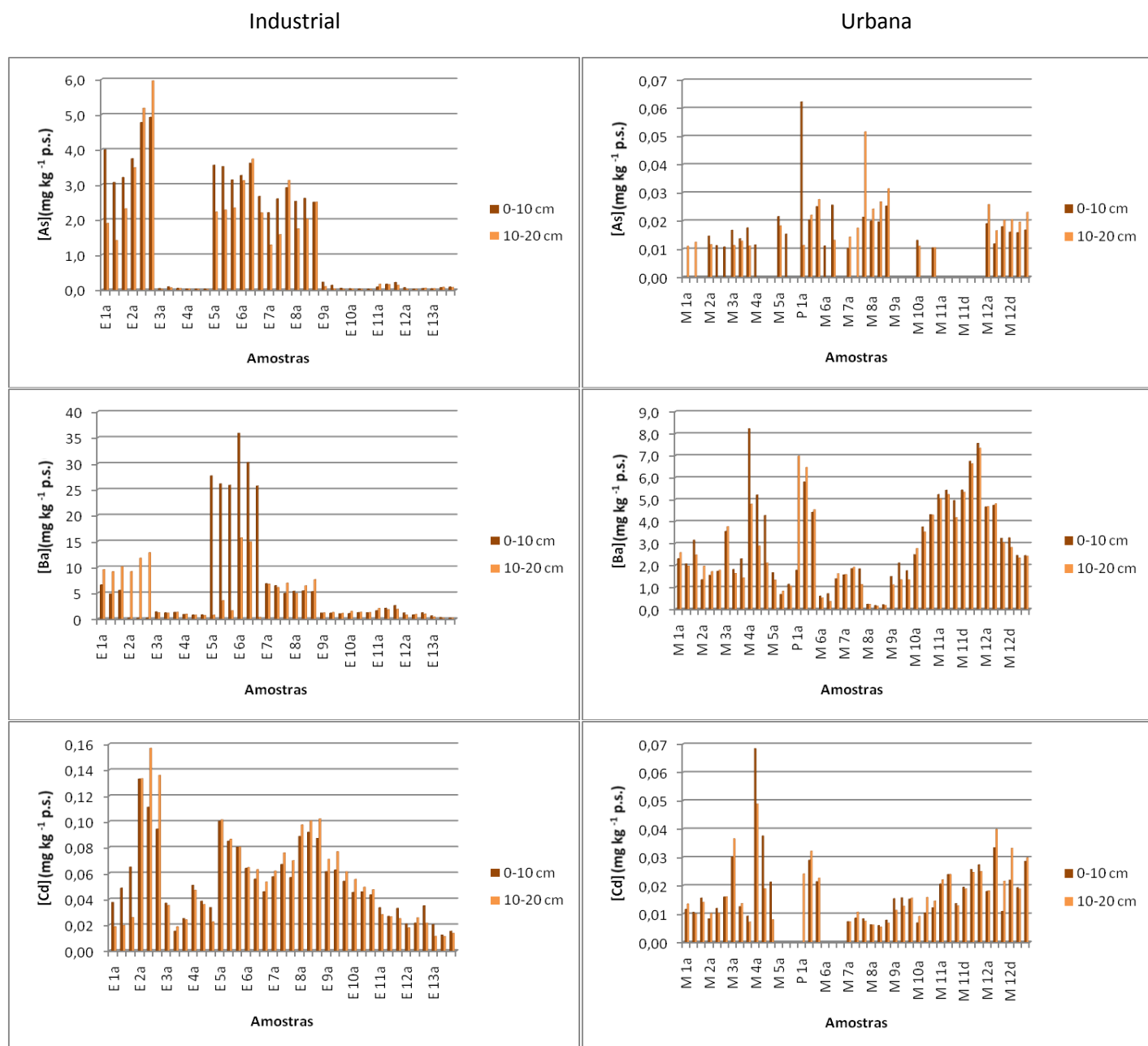


Figura 14 – Concentração disponível dos PTEs em estudo (mg kg^{-1} , p.s.) nos solos da área industrial e urbana.

Industrial

Urbana

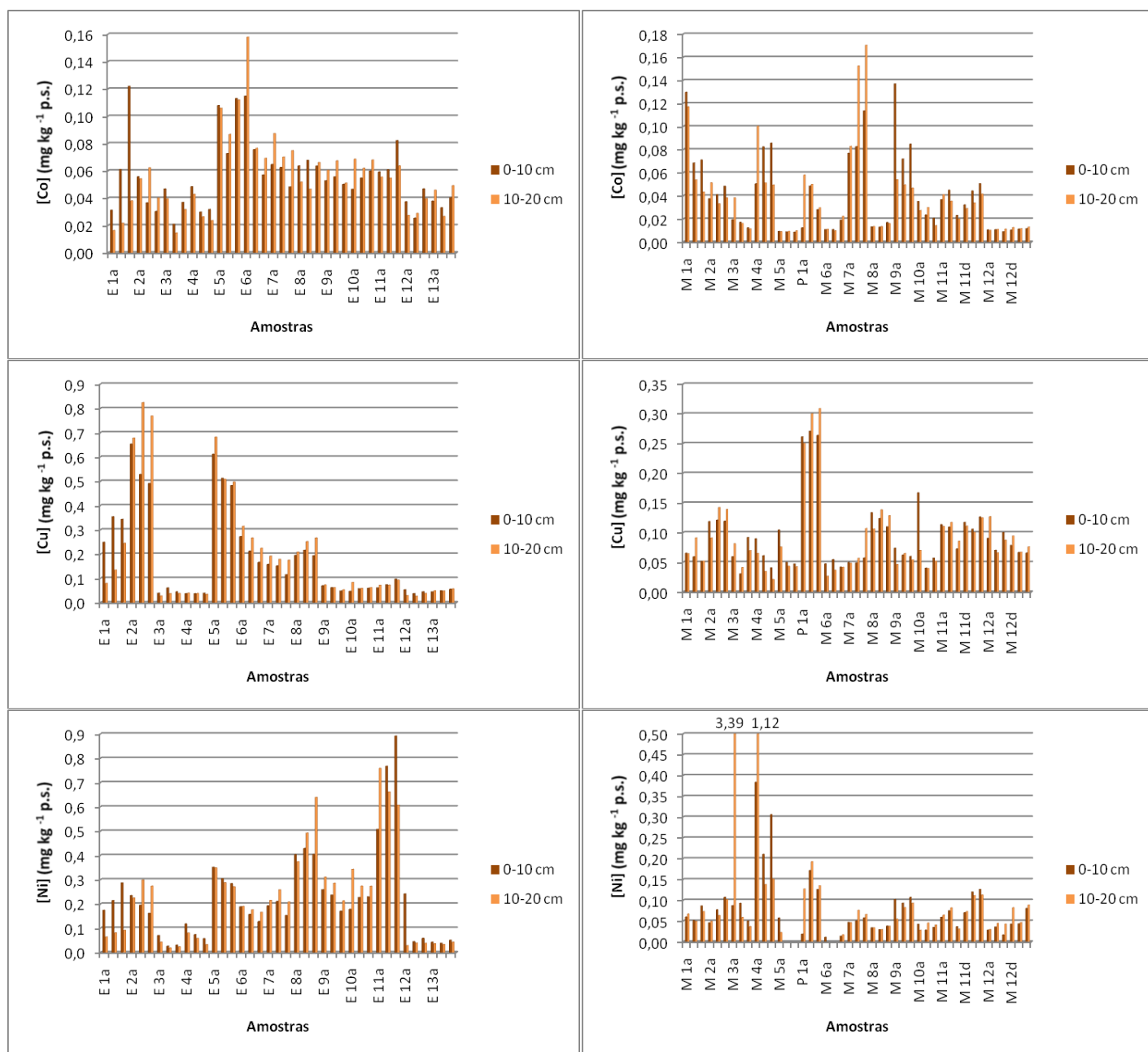


Figura 14 (Continuação) – Concentração disponível dos PTEs em estudo (mg kg^{-1} , p.s.) nos solos da área industrial e urbana.

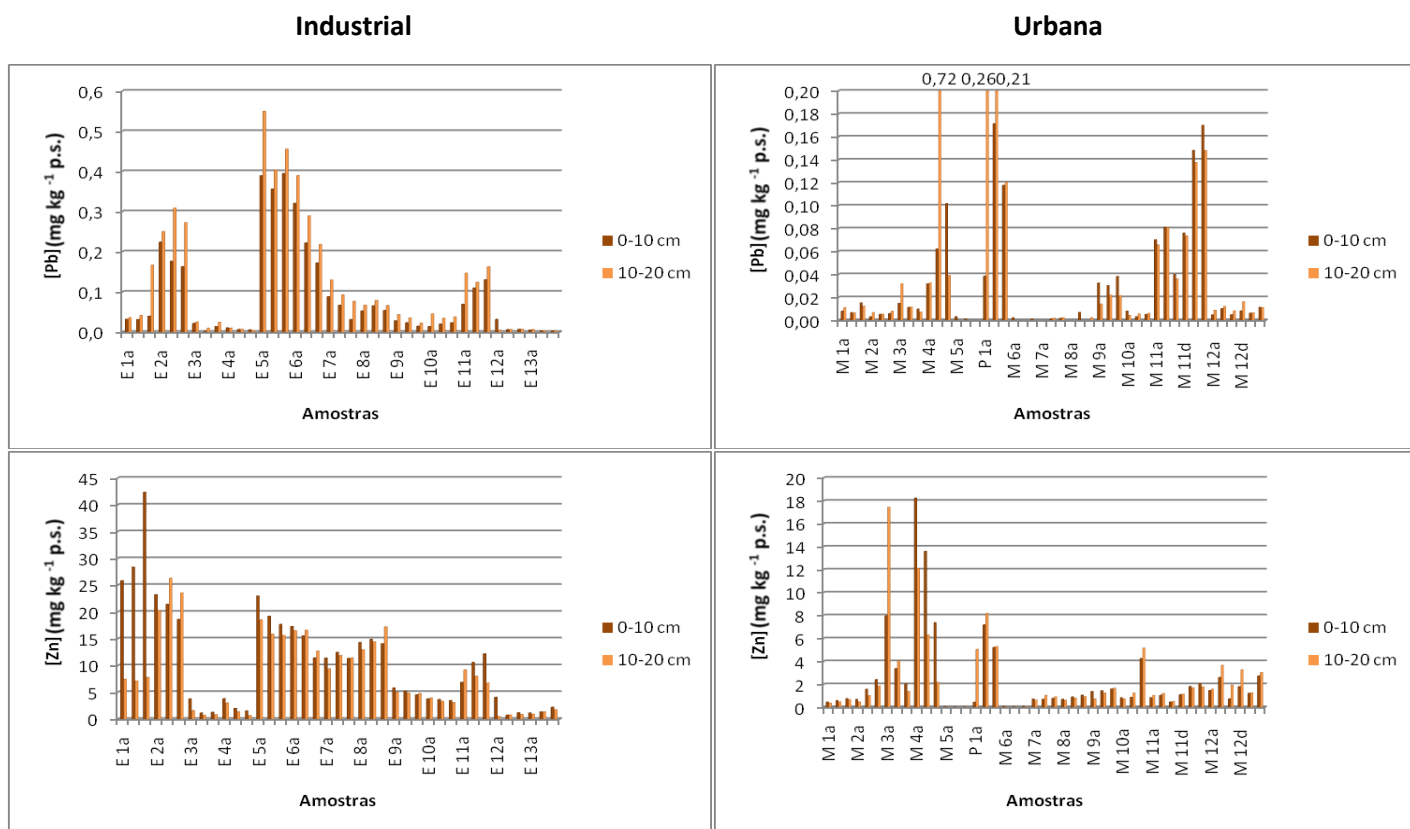


Figura 14 (Continuação) – Concentração disponível dos PTEs em estudo (mg kg^{-1} , p.s.) nos solos da área industrial e urbana.

Os resultados referentes à concentração disponível de PTEs nos solos das duas áreas em estudo refletem uma concentração mais alta para o elemento As na área industrial ($> 1 \text{ mg kg}^{-1}$ p.s.) relativamente à área urbana ($< 0.1 \text{ mg kg}^{-1}$ p.s.). Foram também observadas concentrações disponíveis de Ba acima dos 5 mg kg^{-1} p.s. e de Zn acima dos 10 mg kg^{-1} p.s. em ambas as áreas. Os restantes PTEs em análise apresentaram uma concentração disponível geralmente inferior a 1 mg kg^{-1} p.s. nos solos de ambas as áreas. O Cr não foi incluído nas representações gráficas por apresentar um valor de concentração inferior ao limite de deteção ($0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ p.s.) para a maioria das amostras analisadas. Como anteriormente referido para a concentração pseudo-total, também se verifica um maior nível de concentração disponível de PTEs nos locais E1, E2, E5 e E6 da área industrial. Para os solos da área urbana, observa-se um nível superior da concentração disponível de Ba ($> 4 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($> 4 \text{ mg kg}^{-1}$) nos solos em geral. A mobilidade destes dos elementos nos solos é vista como a principal explicação para a presença de uma concentração disponível superior relativamente aos restantes PTEs em estudo.

3.4. Conteúdo total de PTEs nas amostras de plantas

Os resultados das concentrações de PTEs nas plantas encontram-se apresentados nas Tabelas 8 e 9 dos Anexos e na Figura 15.

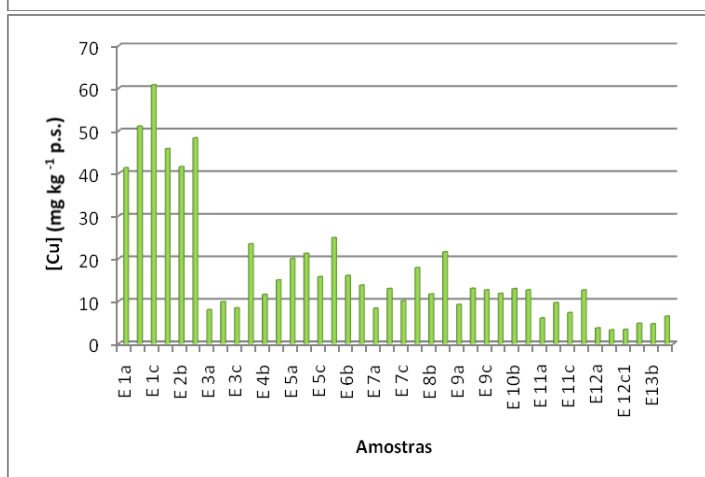
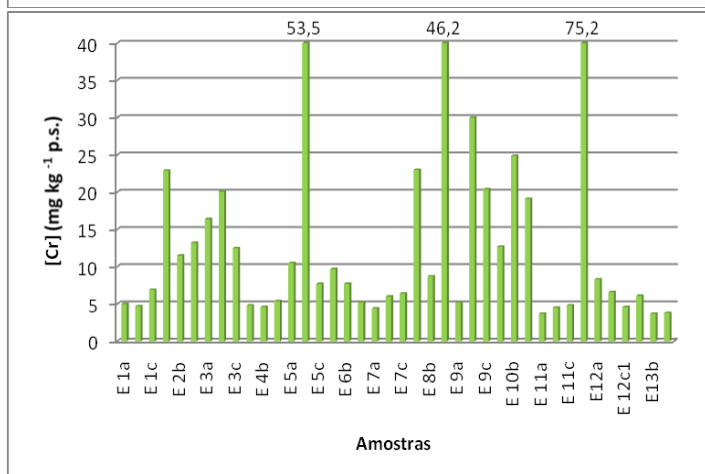
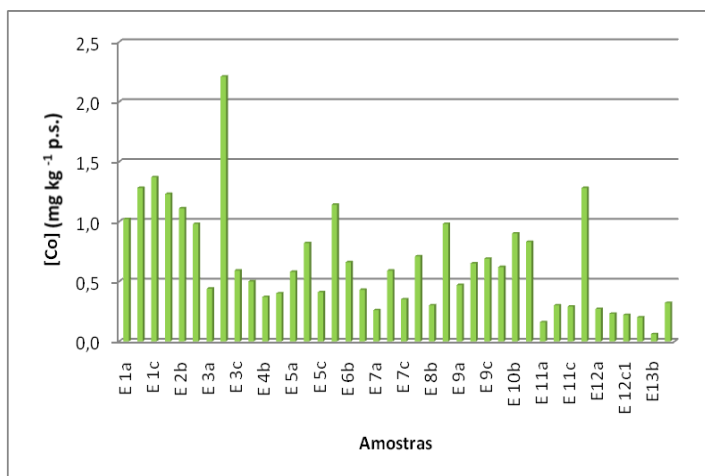
Industrial

Urbana



Figura 15 – Concentração dos PTEs em estudo (mg kg⁻¹, p.s.) nas plantas da área industrial e urbana.

Industrial



Urbana

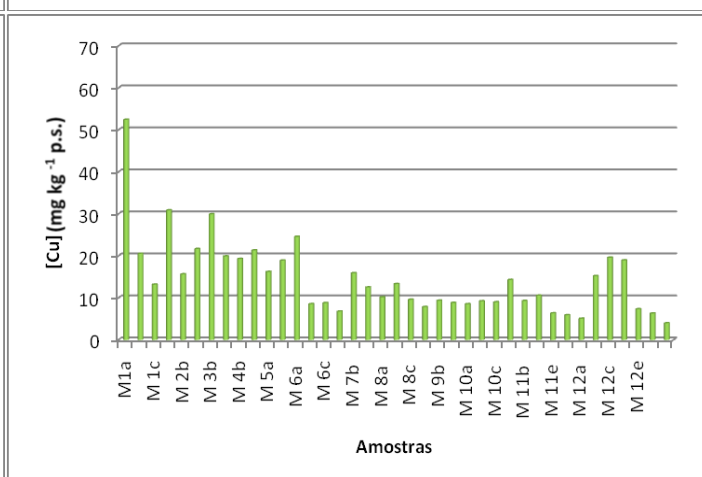
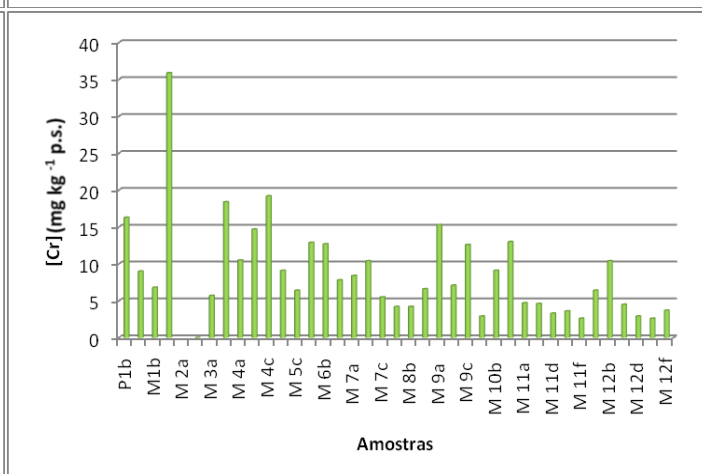
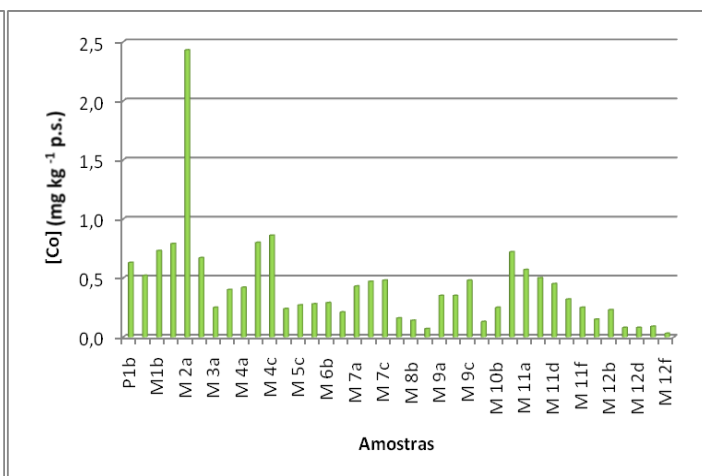


Figura 15 (Continuação) – Concentração dos PTEs em estudo (mg kg⁻¹, p.s.) nas plantas da área industrial e urbana.

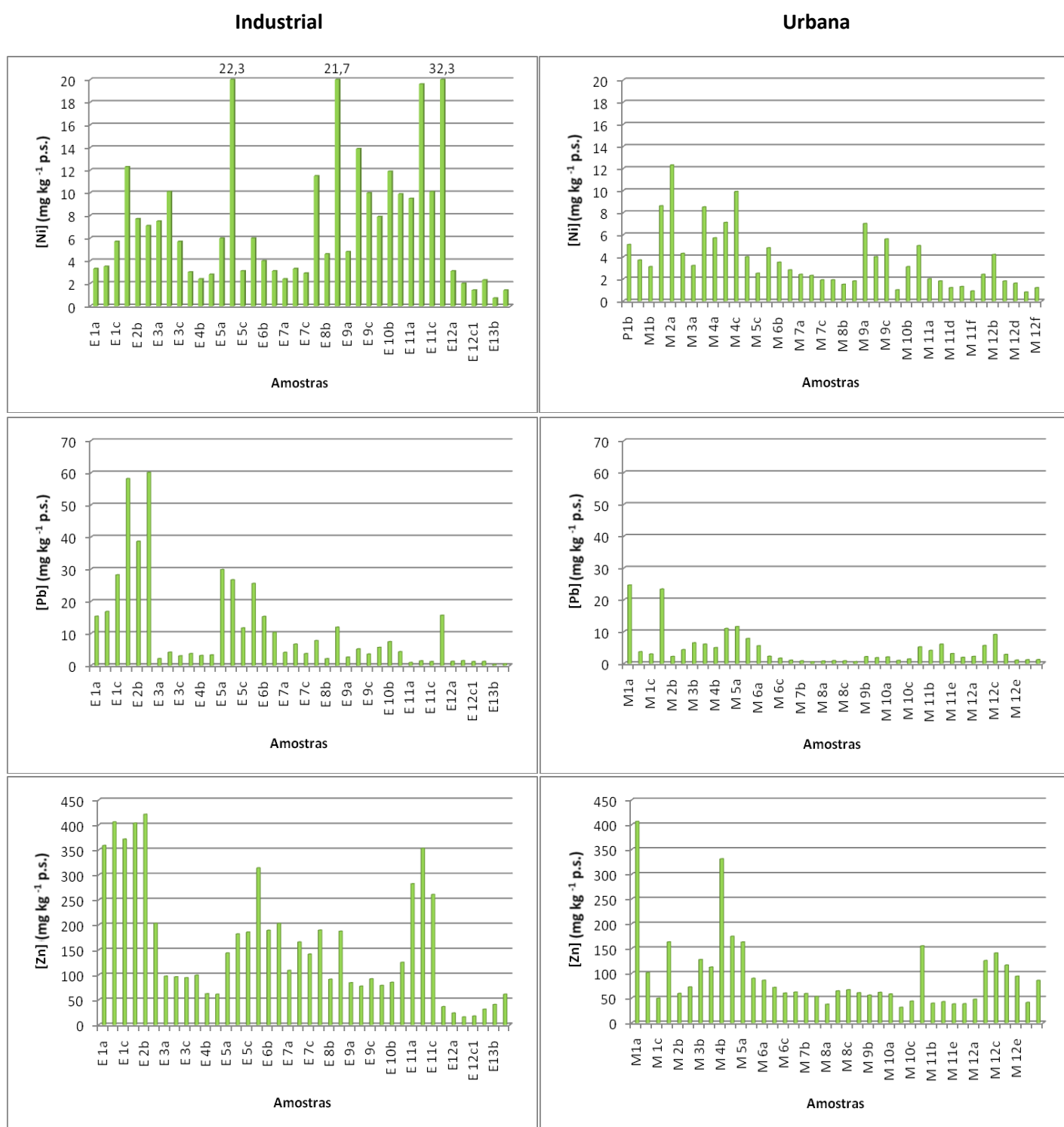


Figura 15 (Continuação) – Concentração dos PTEs em estudo (mg kg⁻¹, p.s.) nas plantas da área industrial e urbana.

Os resultados referentes às concentrações dos PTEs nas plantas das duas áreas em estudo (Figura 15), permite observar que, tal como para os solos, as concentrações mais elevadas dos elementos As ($> 50 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$), Ba ($> 30 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$), Cd ($> 1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$), Cu ($\geq 20 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$), Pb ($> 10 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$) e Zn ($> 150 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$) ocorrem nas plantas da área industrial, em particular nos locais E1 e E2, mas também nos locais E5 e E6 (amostras recolhidas na vala de descarga de efluentes que está próximo do Complexo Químico de Estarreja). De notar que na área urbana e nos casos do As e do Ba não se verificaram diferenças claras nas concentrações das amostras das áreas P1, M11 e M12 (como se havia verificado no caso dos solos). No entanto, no caso do Pb as concentrações deste metal medidas nas plantas destas três áreas atingiram valores de $25 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ (em P1), $6 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ (em M11) e $9 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ (em M12), que refletem a contaminação dos solos nestes locais.

Seguidamente apresentam-se os resultados referentes às caixas de bigodes para as concentrações totais dos 9 elementos analisados nas plantas das duas áreas em estudo (Figura 16), de forma a permitir uma comparação mais fácil dos resultados obtidos na área urbana, relativamente à área industrial. À semelhança do que tinha acontecido relativamente às concentrações totais de PTEs nas amostras de solos, verifica-se que as plantas na área industrial apresentam uma gama de valores mais alargada e uma concentração mediana de As ($9,8 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$), Cd ($0,4 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$) e Pb ($4,2 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$) relativamente superior à mediana na área urbana (As: $0,8 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$; Cd: $0,2 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$; Pb: $2,2 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$). Tal como no caso da contaminação dos solos, a presença de maiores conteúdos em As, Cd e Pb nas amostras de plantas está associada à proximidade de uma vala utilizada até aos anos 1970-80 para descarga de efluentes do Complexo Químico de Estarreja. Para o Cr e para o Co observaram-se conteúdos nas plantas ligeiramente superiores na área industrial (mediana: Co= $0,6 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$; Cr= $7,7 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$) em relação à urbana (mediana: Co= $0,4 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$; Cr= $7,5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$), embora as concentrações totais destes elementos nos solos fossem superiores na área urbana relativamente à área industrial. No caso do Zn e do Ni e embora as concentrações totais nos solos fossem semelhantes em ambas as áreas de estudo, verificaram-se conteúdos totais nas plantas superiores na área industrial (mediana: Ni= $5,7 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$; Zn= $117 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$) comparativamente à urbana (mediana: Ni= $3,1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$; Zn= $64,2 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$).

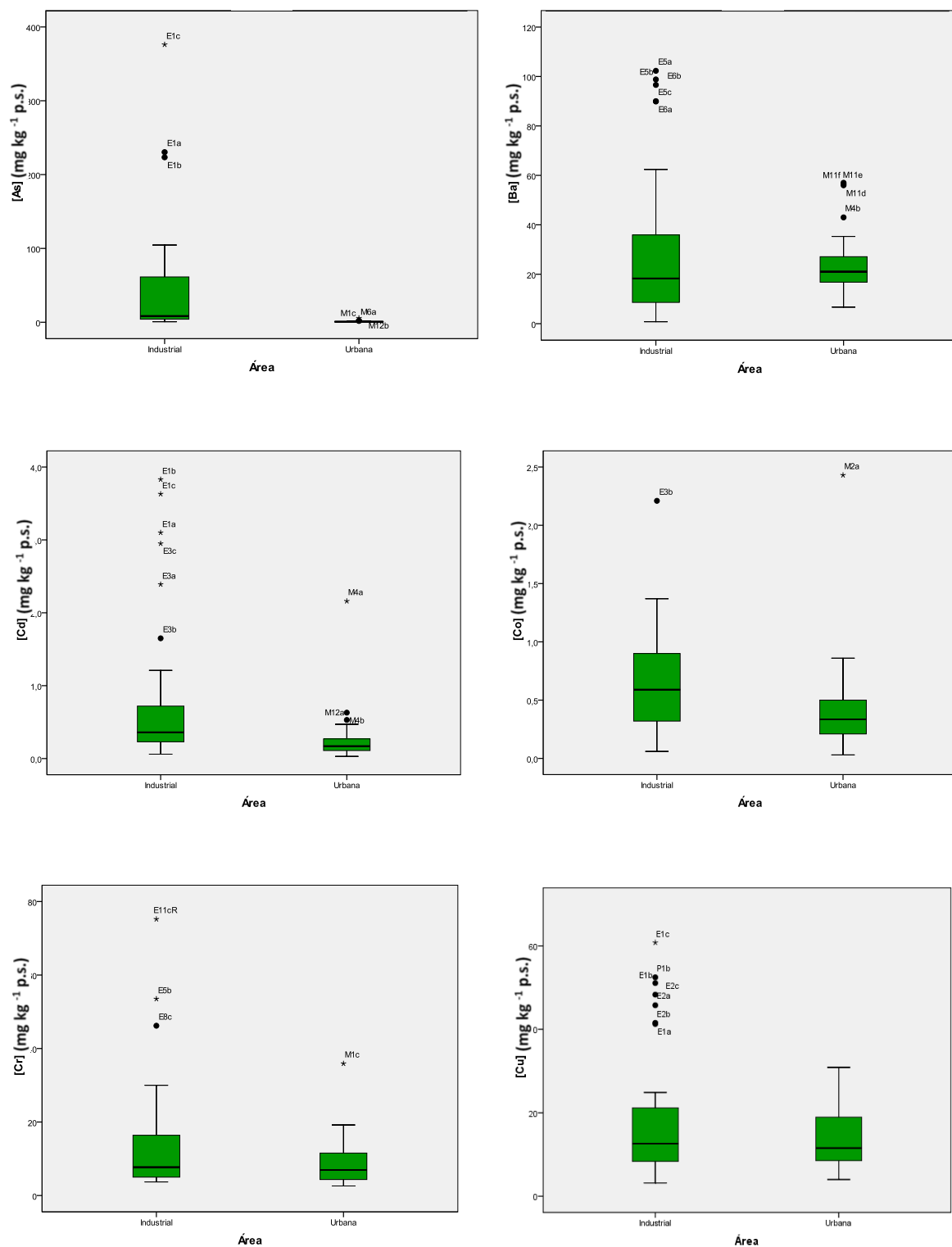


Figura 16 – Caixas de bigodes das concentrações (mg kg⁻¹, p.s.) para os vários elementos em estudo nas plantas das áreas industrial e urbana.

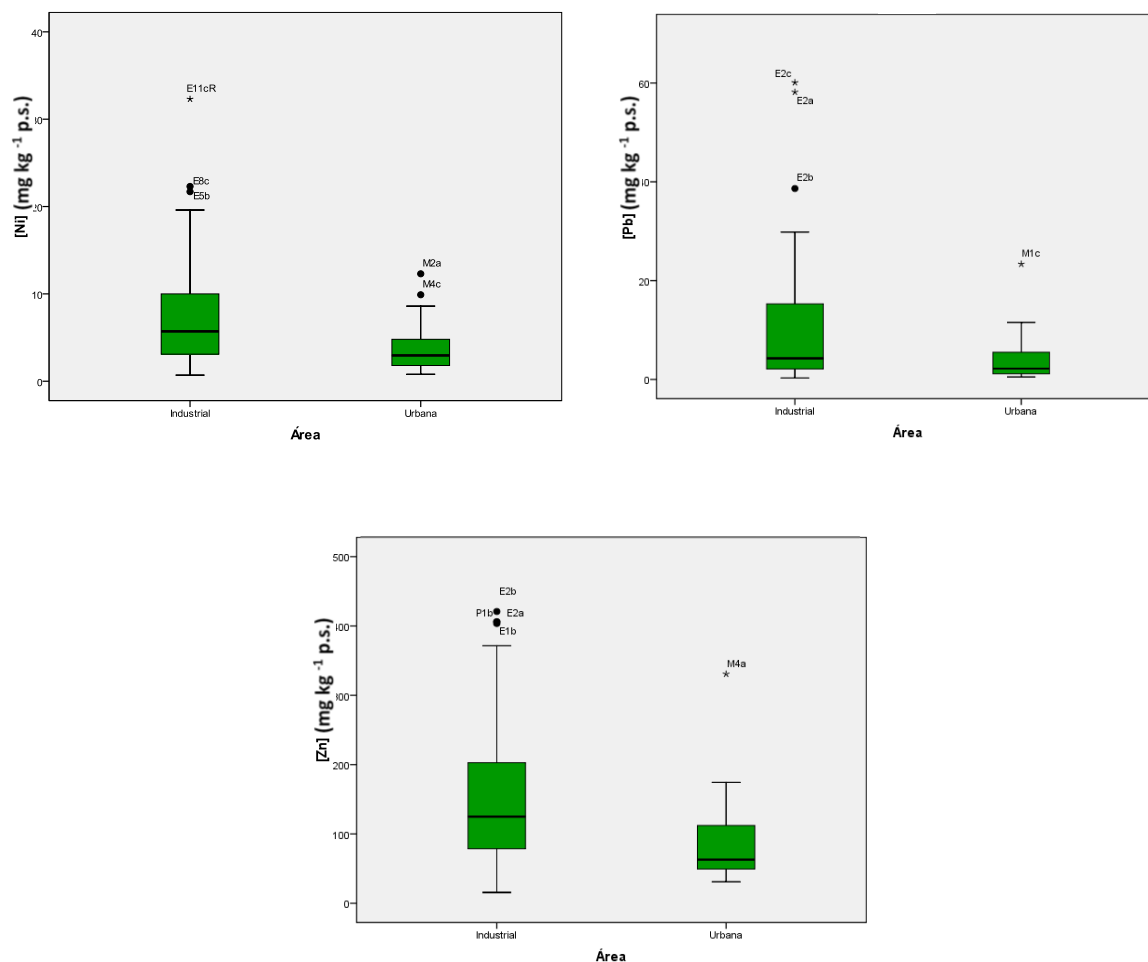


Figura 16 (Continuação) – Caixas de bigodes das concentrações (mg kg⁻¹, p.s.) para os vários elementos em estudo nas plantas das áreas industrial e urbana.

Na Tabela 7 comparam-se as medianas dos conteúdos dos vários PTEs com valores de referência discutidos por Kabata-Pendias (2001). Com base nesta comparação, verifica-se que os elementos As, Cr e Zn se encontram presentes em concentrações que poderão ser excessivas ou tóxicas para as plantas da área industrial. Contrariamente, todos os restantes elementos se encontram em concentrações consideradas não tóxicas para as plantas por este autor. Relativamente à área urbana, o Cr é o único elemento que se encontra em concentrações que poderão ser excessivas ou tóxicas para algumas plantas, apesar de o valor da mediana estar próximo do limite mínimo da gama para a qual é considerado excessivo para a planta, como se pode verificar na Tabela 7.

Tabela 7 – Medianas das concentrações dos PTEs (mg kg^{-1} , p.s.) nas plantas e comparação com valores de referência (Kabata-Pendias, 2001).

PTE	Mediana (mg kg^{-1} , p.s.)		Concentração nos tecidos de plantas de várias espécies (mg kg^{-1} , p.s.)	
			(Kabata-Pendias, A., 2001)	
	Industrial	Urbana	Não tóxico	Excessiva ou tóxica
As	9,8	0,8	1-1,7	5-20
Ba	18	21,2	-----	500
Cd	0,4	0,2	0,05-0,2	5-30
Co	0,6	0,4	0,02-1	15-50
Cr	7,7	7,5	0,1-0,5	5-30
Cu	12,6	12,5	5-30	20-100
Ni	5,7	3,1	0,1-5	10-100
Pb	4,2	2,2	5-10	30-300
Zn	117	64,2	27-150	100-400

De notar que a Diretiva Europeia relativa a substâncias indesejáveis em forragens animais indica um limite de concentração de As de $2,3 \text{ mg kg}^{-1}$ p.s., Cd de $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ p.s. e de 34 mg kg^{-1} p.s., para o Pb (EC, 2002). Se compararmos estes valores com as concentrações obtidas para estes elementos nas amostras de plantas quer da área urbana quer da área industrial, verifica-se que: o limite para o As foi excedido em todas amostras da área industrial exceto em 5 amostras e foi excedido numa amostra na área urbana; o limite para o Cd foi excedido em 7 amostras da área industrial e 2 amostras da área urbana; e o limite para o Pb foi excedido em 3 amostras da área industrial.

3.5. Avaliação da potencial relação entre o conteúdo “pseudo-total” de PTEs no solo e o seu respectivo conteúdo total nas plantas

Com o intuito de avaliar a possível relação existente entre o conteúdo de metal existente no solo e o conteúdo desse mesmo metal na planta, procedeu-se à realização de gráficos de dispersão para avaliar a correlação existente para cada um dos elementos em estudo. Os gráficos de dispersão ($[PTE]_{\text{solo}}$ (*aqua regia*) em função $[PTE]_{\text{planta}}$ (*aqua regia*)) referentes à área industrial e urbana são apresentados seguidamente na Figura 17.

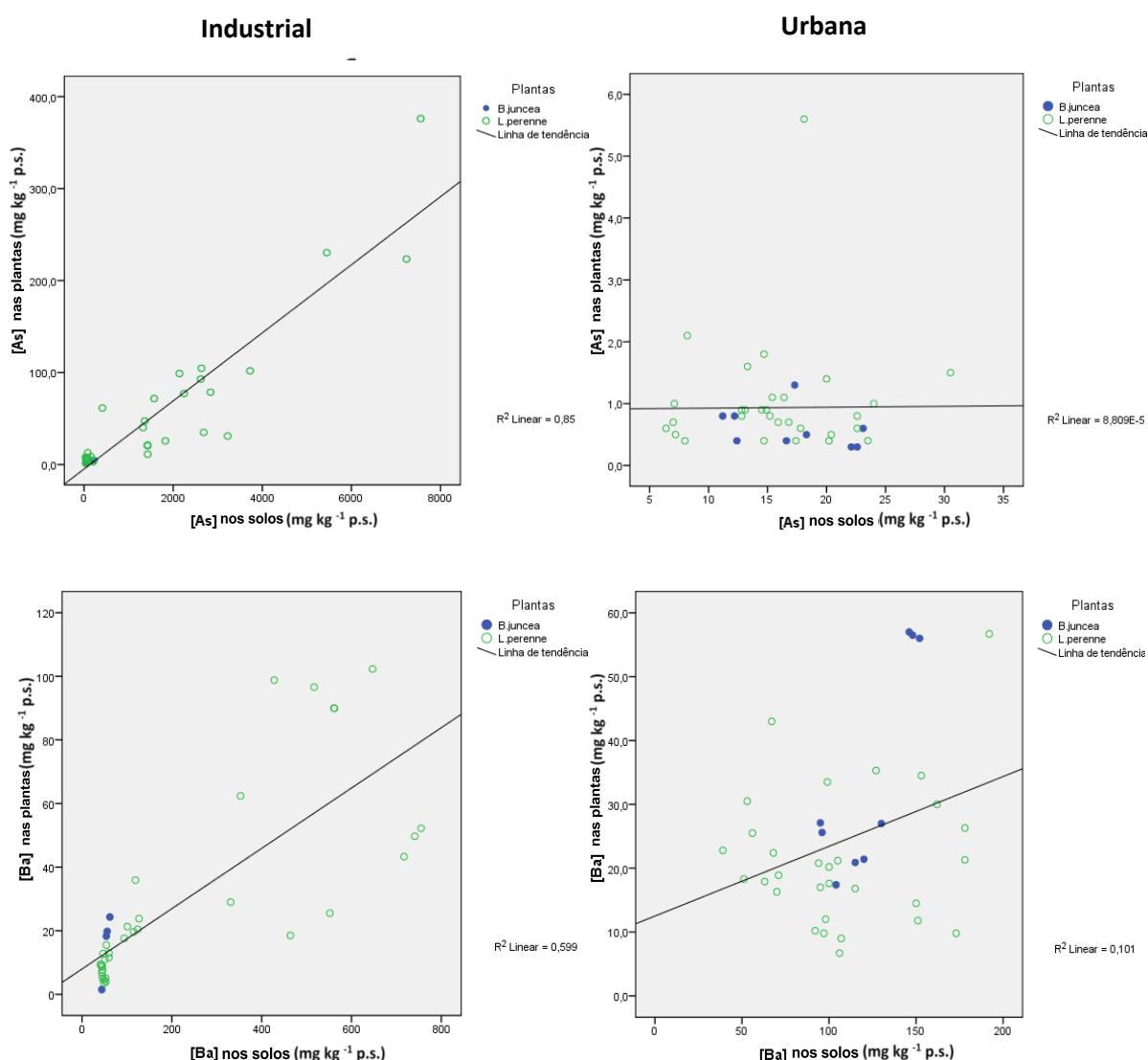


Figura 17 – Gráficos de dispersão que ilustram o relacionamento entre as concentrações (mg kg^{-1} , p.s.) dos vários elementos nos solos e nas plantas da área industrial e urbana.

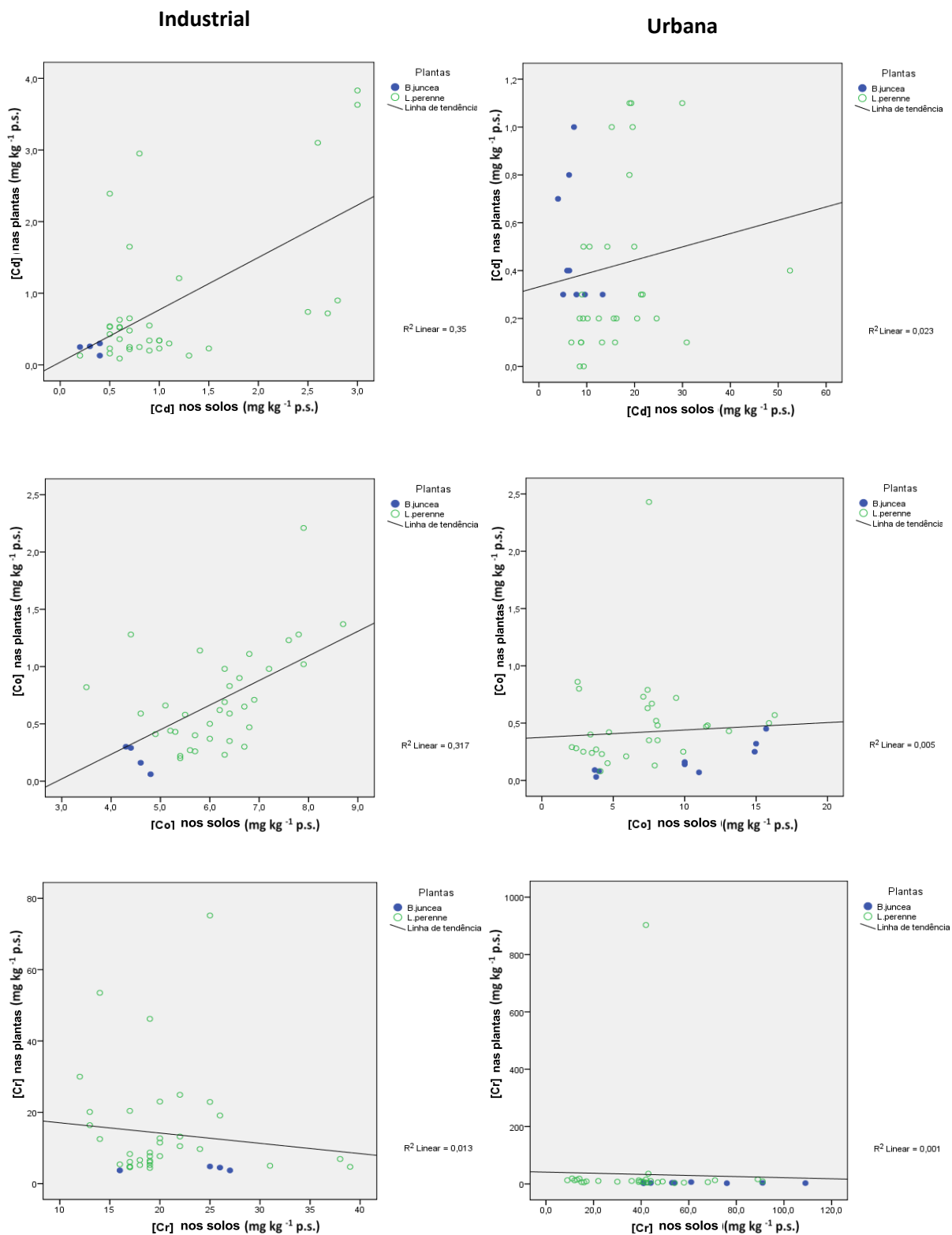


Figura 17 (Continuação) – Gráficos de dispersão que ilustram o relacionamento entre as concentrações (mg kg^{-1} , p.s.) dos vários elementos nos solos e nas plantas da área industrial e urbana.

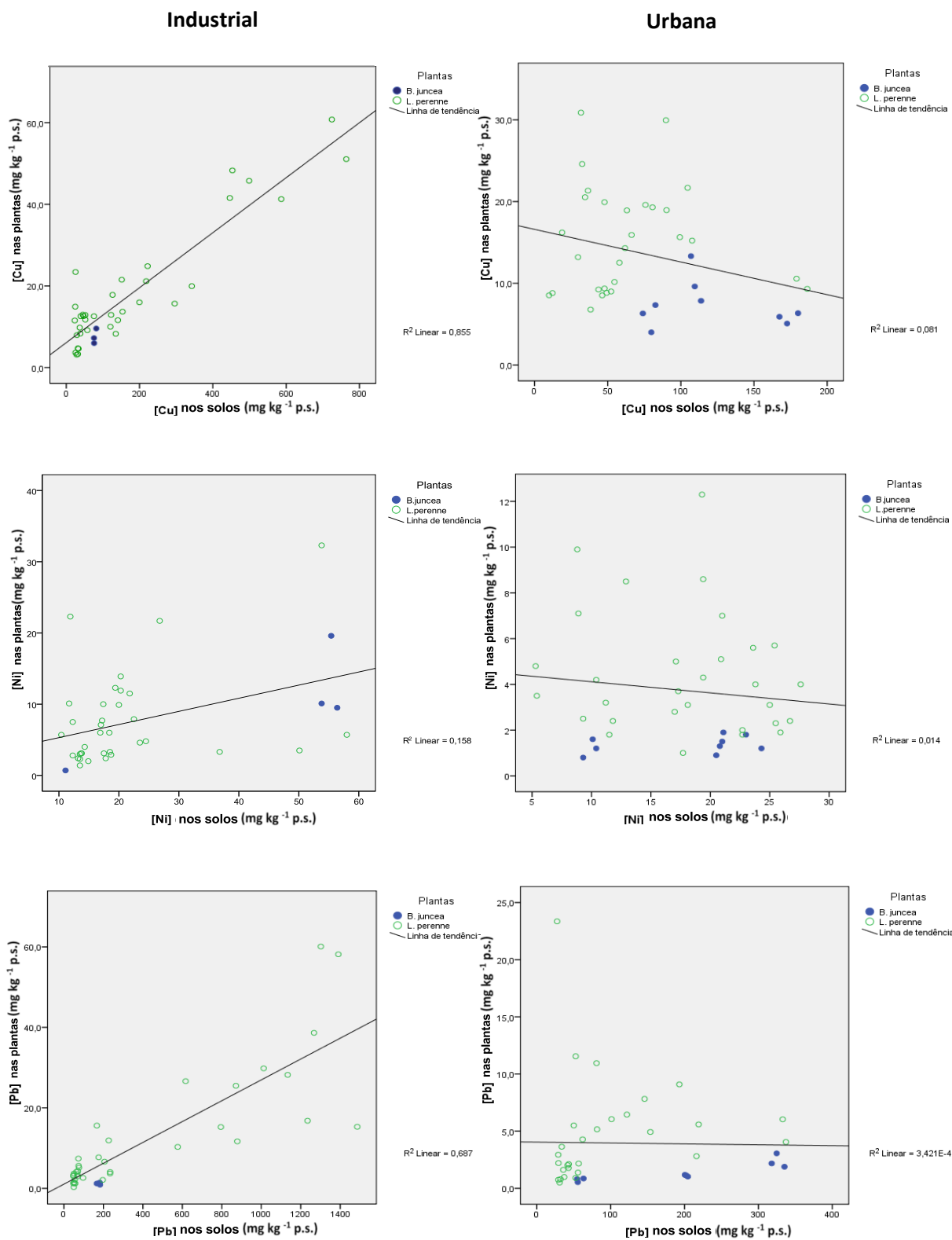


Figura 17 (Continuação) – Gráficos de dispersão que ilustram o relacionamento entre as concentrações (mg kg^{-1} , p.s.) dos vários elementos nos solos e nas plantas da área industrial e urbana.

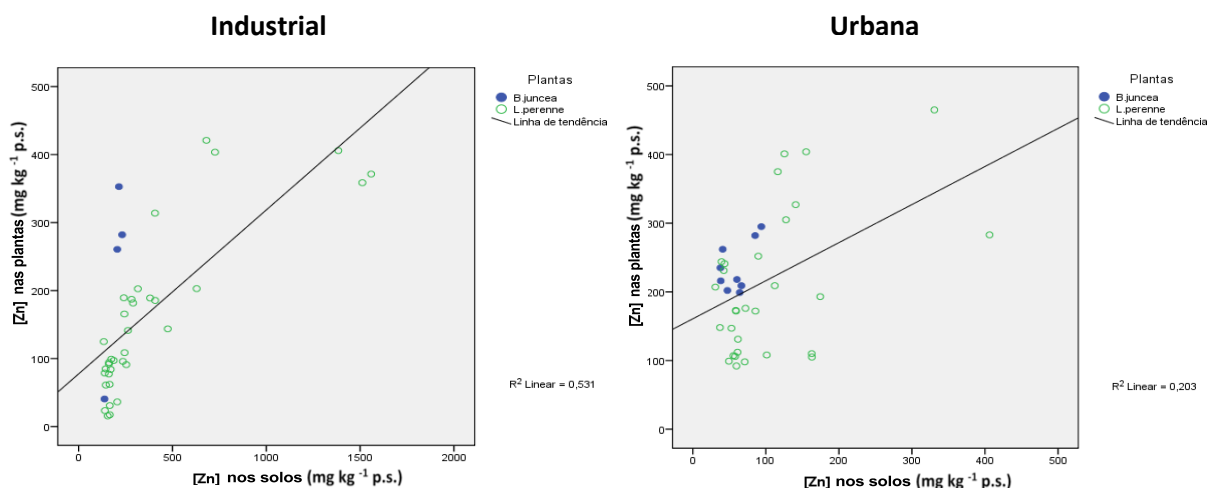


Figura 17 (Continuação) – Gráficos de dispersão que ilustram o relacionamento entre as concentrações (mg kg^{-1} , p.s.) dos vários elementos nos solos e nas plantas da área industrial e urbana.

Após a realização dos gráficos de dispersão ($[\text{PTE}]_{\text{solo(aqua regia)}}$ vs $[\text{PTE}]_{\text{planta(aqua regia)}}$), é possível verificar que há melhores correlações para os elementos na área industrial comparativamente à área urbana (Tabela 8). Os elementos que apresentam níveis de correlação estatisticamente significativos na área industrial são o As, Ba, Cd, Co, Cu, Ni, Pb e o Zn. Contrariamente, na área urbana apenas se encontrou um coeficiente de correlação significativo nos casos do Ba, Cd e Zn. Para os restantes elementos a correlação entre a concentração de um determinado elemento no solo em função da concentração desse mesmo elemento na planta não é significativa.

Tabela 8 – Coeficientes de correlação de Pearson para cada elemento obtidos a partir dos gráficos de dispersão ($[\text{PTE}]_{\text{solo(aqua regia)}}$ vs $[\text{PTE}]_{\text{planta}}$) dos solos da área industrial e urbana.

PTE	Correlações de Pearson para os gráficos de dispersão ($[\text{PTE}]_{\text{solo(aqua regia)}}$ vs $[\text{PTE}]_{\text{planta}}$)	
	Industrial	Urbana
As	0,92**	0,01
Ba	0,77**	0,32*
Cd	0,59**	0,41**
Co	0,56**	0,07
Cr	-0,11	-0,03
Cu	0,92**	0,16
Ni	0,40*	-0,12
Pb	0,83**	0,25
Zn	0,73**	0,45**

* Coeficientes são significativos com $p < 0,05$.

** Coeficientes são significativos com $p < 0,01$.

Os valores mais baixos do coeficiente de correlação de Pearson referentes à área urbana podem ser devidos ao facto de a gama de contaminação nos solos da área industrial ser mais alargada permitindo observar relações solo-planta mais significativas. É possível verificar isso por exemplo no caso do Pb, onde para a área urbana temos a gama de concentração a variar de 0-400 mg kg⁻¹ e para esta gama de concentração nos solos não foi possível observar variabilidade nas concentrações de Pb nas plantas; somente para níveis mais elevados (> 500 mg kg⁻¹ de Pb), como é o caso da área industrial, é que foi visto o efeito que a contaminação dos solos pode causar nos níveis de concentração deste elemento nas plantas.

3.6. Avaliação da potencial relação entre o conteúdo disponível de PTEs no solo e o seu respectivo conteúdo total nas plantas

Seguidamente procede-se à avaliação da correlação existente entre o conteúdo de PTEs disponível no solo para ser sorvido pela planta (obtido através da extração com CaCl₂) e o conteúdo de PTEs existente na planta para as duas áreas estudadas. Os gráficos de dispersão ([PTE]_{solo} (CaCl₂) em função [PTE]_{planta} (*aqua regia*)) para a área industrial e urbana são apresentados na Figura 18.

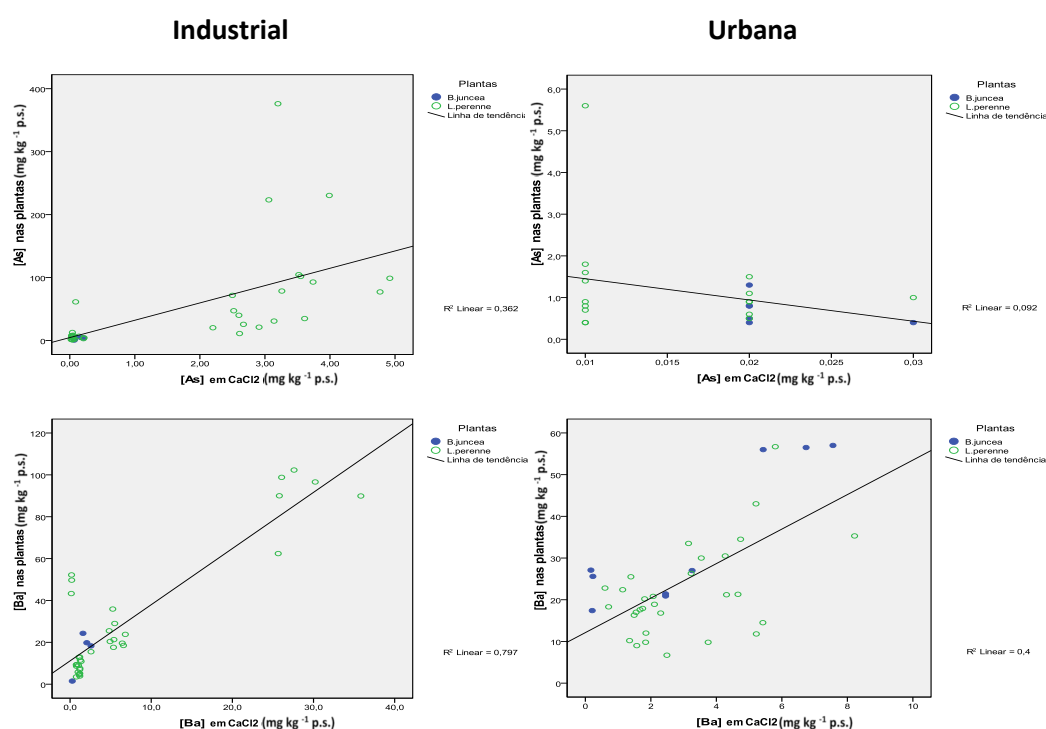


Figura 18 – Gráficos de dispersão que ilustram o relacionamento entre as concentrações dos vários elementos nos solos (extração com CaCl₂) e nas plantas (mg kg⁻¹, p.s.) da área industrial e urbana.

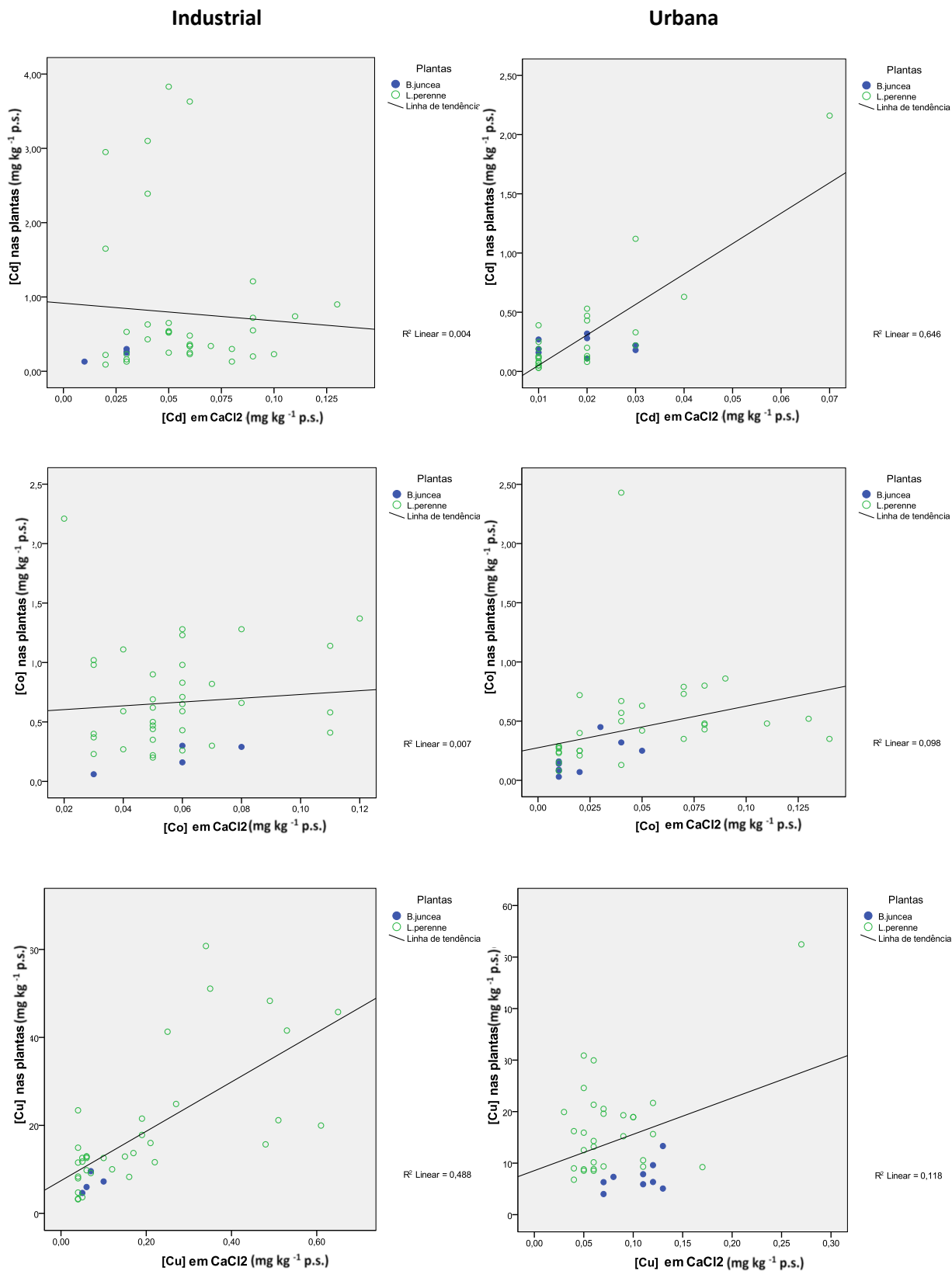


Figura 18 (Continuação) – Gráficos de dispersão que ilustram o relacionamento entre as concentrações dos vários elementos nos solos e plantas (mg kg⁻¹, p.s.) da área industrial e urbana.

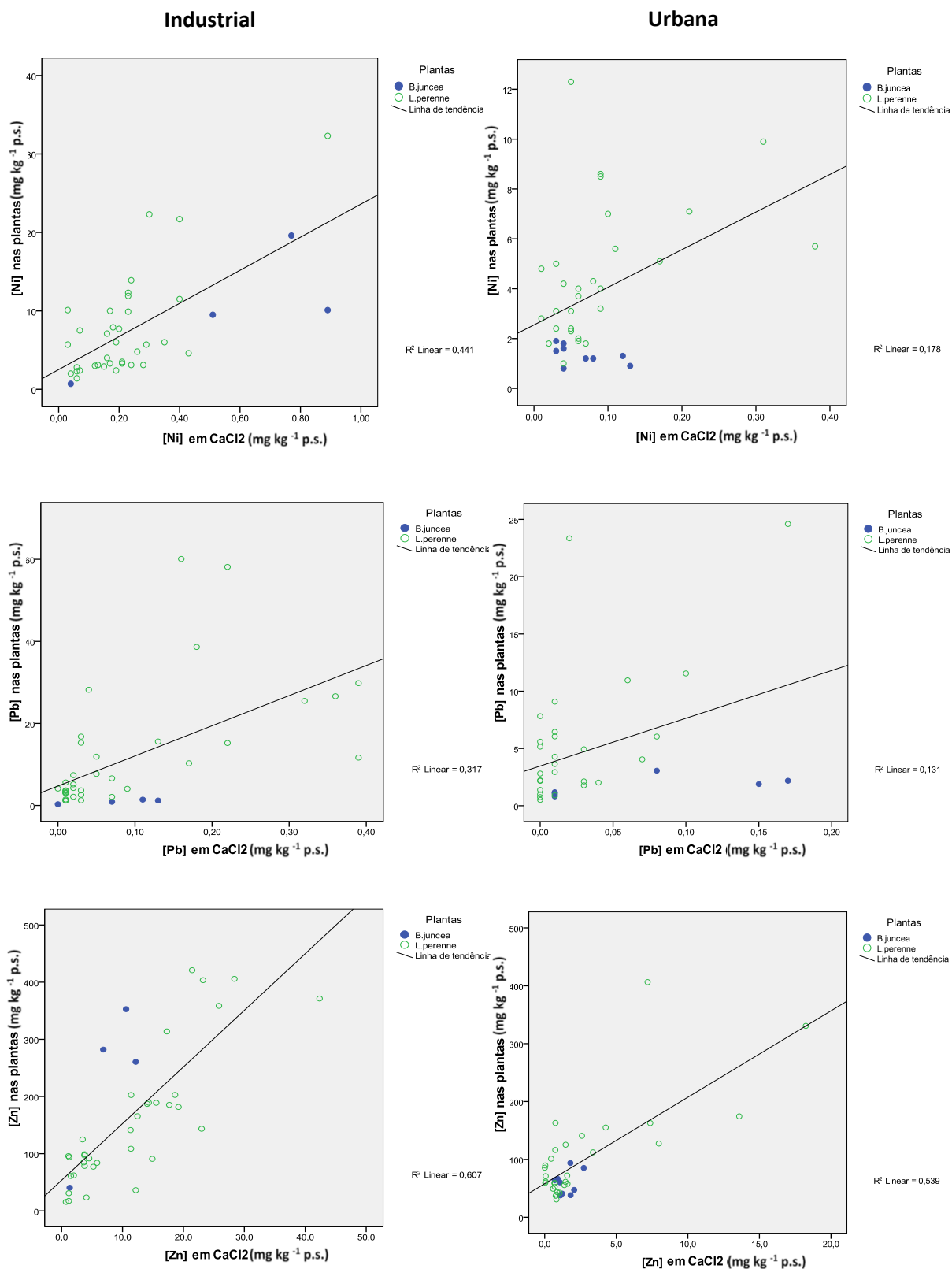


Figura 18 (Continuação) – Gráficos de dispersão que ilustram o relacionamento entre as concentrações dos vários elementos nos solos e plantas (mg kg^{-1} , p.s.) da área industrial e urbana.

Após a realização dos gráficos de dispersão ($[PTE]_{\text{solo}(\text{CaCl}_2)}$ vs $[PTE]_{\text{planta (aqua regia)}}$), é possível observar, tal como já foi anteriormente referido para os gráficos de dispersão ($[PTE]_{\text{solo(aqua regia)}}$ vs $[PTE]_{\text{planta (aqua regia)}}$), que são observadas correlações mais significativas para os elementos da área industrial comparativamente à área urbana (Tabela 9). Isto tem também a ver com o facto de terem sido geralmente obtidas gamas de concentrações mais alargadas nas plantas, para a maioria dos elementos, no caso da área industrial.

Tabela 9 – Coeficientes de correlação de Pearson para cada elemento obtidos através dos gráficos de dispersão ($[PTE]_{\text{solo}(\text{CaCl}_2)}$ vs $[PTE]_{\text{planta}}$) da área industrial e urbana.

PTE	Correlações de Pearson para os gráficos de dispersão ($[PTE]_{\text{solo}(\text{CaCl}_2)}$ vs $[PTE]_{\text{planta}}$)	
	Industrial	Urbana
As	0,60**	-0,30
Ba	0,89**	0,63**
Cd	-0,07	0,80**
Co	-0,09	0,31
Cr	----	----
Cu	0,70**	0,34*
Ni	0,66**	0,42**
Pb	0,56**	0,36*
Zn	0,78**	0,73**

* Coeficientes são significativos com $p < 0,05$.

** Coeficientes são significativos com $p < 0,01$.

Os elementos que apresentam níveis de correlação mais elevados na área industrial são o As, Ba, Cu, Ni e o Zn ($r > 0,6$). Relativamente à área urbana, os elementos com melhores níveis de correlação são o Ba, o Cd e o Zn ($r > 0,6$). De notar que na área urbana foi possível obter um coeficiente de correlação de Pearson significativo para uma gama de elementos mais alargada (Ba, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) utilizando a sua concentração disponível no solo, comparativamente à concentração “pseudo-total” (apenas para o Ba, Cd e Zn).

3.7. Avaliação do papel das propriedades do solo no controlo das concentrações de PTEs na solução do solo (fração disponível)

Nesta secção é testada a hipótese de que a concentração disponível de um determinado elemento no solo (extração com 0,01 M CaCl_2) pode ser estimada a partir de uma função que combina a concentração total desse mesmo elemento com as principais

propriedades do solo (pH, matéria orgânica e teor em argilas). Na Tabela 10, encontram-se os coeficientes de regressão linear e respectivos valores de r^2 . Nesta análise não foi incluído o elemento Cr, uma vez que as concentrações deste elemento obtidas com a extração de CaCl_2 se encontraram abaixo do limite de quantificação ($0,02 \text{ mg kg}^{-1}$). Esta análise foi realizada apenas na área industrial uma vez que no caso da área urbana a gama de valores obtidos para a maioria dos elementos não foi suficientemente alargada para permitir obter relações empíricas estatisticamente significativas.

Foram testadas as seguintes funções empíricas:

$$\checkmark [\text{Disponível}]_{\text{PTE}} = f([\text{"pseudo-total"}]) \quad (7)$$

$$\checkmark [\text{Disponível}]_{\text{PTE}} = f([\text{"pseudo-total"}], \text{pH}, \% \text{ C orgânico}, \% \text{ argilas}) \quad (8)$$

Tabela 10 – Coeficientes de regressão linear e valores de r^2 das respectivas equações para as concentrações disponíveis dos PTEs na área industrial como função da respectiva concentração “pseudo-total” e das propriedades do solo.

	a	b	C	d	E	r^2
	constante	(log[<i>aqua regia</i>])	(pH)	(log % C org)	(log % argilas)	
As	-3,2	1,1	X	X	X	0,91
	-2,0	1,0	-0,23	n.s.	n.s.	0,92
Ba	-0,95*	0,62	X	X	X	0,20
	n.s.	0,62	-0,55*	n.s.	n.s.	0,29
Cd	-1,3	0,55	X	X	X	0,40
	1,1	0,68	-0,48	n.s.	n.s.	0,86
Co	-1,1	n.s.	X	X	X	n.s.
	-1,1	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Cu	-2,6	0,83	X	X	X	0,89
	-2,6	0,92	n.s.	-0,39	n.s.	0,91
Ni	-2,4	1,3	X	X	X	0,54
	-2,7	1,4	n.s.	-0,65	0,46	0,65
Pb	-3,2	0,79	X	X	X	0,62
	-3,5	1,2	n.s.	-1,7	n.s.	0,79
Zn	-2,2	1,3	X	X	X	0,62
	0,92	1,5	-0,74	n.s.	n.s.	0,92

Notas: Todos os coeficientes são significativos a um nível de $p < 0,01$, exceptuando aqueles que estão assinalados com (*) que são significativos com $p < 0,05$.
n.s. = não significativo a um nível de $p < 0,05$.

A análise da Tabela 10, permite verificar que os valores de r^2 obtidos foram $\geq 0,89$ para o As e Cu, $\geq 0,60$ para Pb e Zn e $\geq 0,50$ para o Ni. Os restantes elementos (Ba, Cd e Co) apresentam valores de r^2 mais baixos (inferiores a 0,40). Os resultados dos coeficientes de correlação dos elementos As e Cu (superiores ou iguais a 0,89) permitem obter uma boa estimativa da concentração destes elementos presentes na solução do solo. Após a inclusão das propriedades do solo na análise de regressão linear, verifica-se uma melhoria dos valores de r^2 para todos os elementos, excepto para o Co. Um estudo recente (Römkens *et al.*, 2009) mostrou também o papel do pH, da matéria orgânica e do teor de argilas na retenção de PTEs nos solos. Neste trabalho, verifica-se que a inclusão do pH promove uma melhoria significativa dos valores de r^2 para os elementos As, Ba, Cd, e Zn. É possível afirmar que os elementos Cd e Zn são afectados particularmente pelo pH do solo, uma vez que se nota uma melhoria significativa nos valores de r^2 após a inclusão desta propriedade. A influência do pH no equilíbrio solo:solução de Cd e Zn nos solos (a disponibilidade destes elementos tende a aumentar quando o pH diminui) foi também observada num estudo recente em solos Portugueses (Rodrigues *et al.*, 2010 (b)). O carbono orgânico contribui para o aumento do valor de r^2 para o Cu e para o Pb. Outros autores tinham igualmente observado um papel significativo do carbono orgânico do solo na retenção de Cu e Pb na fase sólida (Rodrigues *et al.*, 2010 (a)). Por fim, verifica-se que a matéria orgânica em conjunto com o teor de argilas promove um incremento do valor de r^2 para o elemento Ni.

3.8. Avaliação do papel das propriedades do solo no controlo das concentrações de PTEs nas plantas

Nesta secção é testada a hipótese de que a concentração de um determinado elemento na planta pode ser estimada a partir de uma função que combina a concentração total desse mesmo elemento com as principais propriedades do solo (pH, matéria orgânica e teor em argilas). A Tabela 11 mostra os resultados obtidos para a análise de regressão linear múltipla para os 9 PTEs analisados na área industrial. A mesma análise foi efetuada para os PTEs da área urbana, observando-se que os coeficientes de correlação obtidos para todos os elementos não foram significativos, motivo pelo qual apenas se apresenta a Tabela referente à análise de regressão linear múltipla para os PTEs da área industrial. Para se proceder a esta análise foram utilizados os mesmos modelos empíricos que na secção "2.7 Derivação de funções empíricas".

Tabela 11 – Coeficientes de regressão linear e valores de r^2 das respectivas equações para as concentrações dos PTEs nas plantas da área industrial como função da respectiva concentração “pseudo-total” no solo e propriedades do solo.

	a	b	c	d	E	r^2
	constante	(log[<i>aqua regia</i>])	(pH)	(log % C org)	(log % argilas)	
As	-0,87	0,79	X	X	X	0,80
	-2,3	0,80	0,28	n.s.	n.s.	0,82
Ba	-0,43*	0,80	X	X	X	0,70
	1,7	0,81	-0,44	n.s.	n.s.	0,83
Cd	-0,26	0,73	X	X	X	0,27
	-1,9*	0,61	0,33*	n.s.	n.s.	0,34
Co	-1,6	1,8	X	X	X	0,23
	-2,0	1,8	0,49	n.s.	n.s.	0,31
Cr	1,8	n.s.	X	X	X	n.s.
	1,4*	n.s.	n.s.	n.s.	0,68*	0,17*
Cu	n.s.	0,55*	X	X	X	0,63
	n.s.	0,55*	n.s.	n.s.	n.s.	0,63
Ni	n.s.	0,69	X	X	X	0,18
	1,7*	0,55*	-0,35*	n.s.	n.s.	0,30
Pb	-1,1	0,82	X	X	X	0,64
	-1,1	0,82	n.s.	n.s.	n.s.	0,64
Zn	n.s.	0,92	X	X	X	0,50
	1,8	1,1	-0,48	n.s.	n.s.	0,71

Notas: Todos os coeficientes são significativos a um nível de $p < 0,01$, excetuando aqueles que estão assinalados com (*) que são significativos com $p < 0,05$.

n.s. = não significativo a um nível de $p < 0,05$.

Da análise da Tabela 11, verifica-se que os valores de r^2 obtidos foram $\geq 0,70$ para o As e Ba, $\geq 0,60$ para o Cu e o Pb e $\geq 0,50$ para o Zn. Os restantes elementos (Cd, Co, Cr e Ni) apresentam valores de r^2 baixos (inferiores a 0,30). Usando os coeficientes de correlação é possível afirmar que, através da concentração total de um determinado elemento podemos obter uma boa estimativa do seu conteúdo existente nas plantas para os elementos As e Ba ($r^2 > 0,70$). Após a inclusão das propriedades do solo, verifica-se uma melhoria nos valores de r^2 para todos os elementos, à exceção do Cu e do Pb. Neste trabalho, verifica-se que a inclusão do pH é indicativa de uma melhoria significativa dos valores de r^2 para os elementos As, Ba, Ni e Zn. A matéria orgânica não promove o aumento do coeficiente de

correlação de nenhum elemento. Por fim, verifica-se que o teor de argilas promove um incremento do valor de r^2 para o elemento Cr, embora este não ultrapasse o valor de 0,17.

3.9. Avaliação da relação existente entre o conteúdo disponível de PTEs nos solos e respectivas concentrações de PTEs nas plantas

Finalmente, procedeu-se a um estudo da análise de regressão linear, com o intuito de se verificar quais os elementos em estudo que permitem obter uma boa estimativa da concentração de um determinado elemento nas plantas, a partir da concentração desse mesmo elemento na solução do solo. Na Tabela 12, encontram-se os coeficientes de regressão linear para todos os elementos em estudo, à exceção do Cr (uma vez que as concentrações de Cr na fracção disponível foram geralmente inferiores ao limite de quantificação – $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$). Esta regressão linear testa a hipótese de a concentração de um determinado elemento na planta, poder ser estimada através de uma função que engloba a concentração desse mesmo elemento na solução do solo. Esta análise foi efetuada para as amostras quer da área industrial quer da área urbana – Tabela 12 e 13, respectivamente. Nesta análise é apenas utilizado a função empírica descrita na secção “2.7 Derivação de funções empíricas”.

Tabela 12 – Coeficientes de regressão linear e valores de r^2 das respectivas equações para as concentrações dos PTEs nas plantas da área industrial como função das respectivas concentrações disponíveis no solo (extração com CaCl_2).

	a	b	r^2
	constante	($\log[\text{CaCl}_2]$)	
As	1,4	0,63	0,65
Ba	1,1	0,44	0,37
Cd	n.s.	n.s.	n.s.
Co	n.s.	n.s.	n.s.
Cu	1,7	0,58	0,53
Ni	1,2	0,56	0,36
Pb	1,5	0,56	0,40
Zn	1,6	0,63	0,62

Notas: Todos os coeficientes são significativos a um nível de $p < 0,01$.

n.s. = não significativo a um nível de $p < 0,05$.

Tabela 13 – Coeficientes de regressão linear e valores de r^2 das respectivas equações para as concentrações dos PTEs nas plantas da área urbana como função das respectivas concentrações disponíveis no solo (extração com CaCl_2).

	a	b	r^2
	constante	($\log[\text{CaCl}_2]$)	
As	n.s.	n.s.	n.s.
Ba	1,3	n.s.	n.s.
Cd	1,3	1,2	0,42
Co	0,42*	0,61	0,41
Cu	1,1	n.s.	n.s.
Ni	0,81	n.s.	n.s.
Pb	1,0	n.s.	n.s.
Zn	1,9	0,16	0,17

Notas: Todos os coeficientes são significativos a um nível de $p < 0,01$, excetuando aqueles que estão assinalados com (*) que são significativos com $p < 0,05$.
n.s. = não significativo a um nível de $p < 0,05$.

Da análise das Tabelas 12 e 13, verifica-se que os valores de r^2 para a estimativa da concentração de um determinado elemento na planta a partir da sua concentração na solução do solo, são geralmente superiores para as amostras da área industrial, onde se obtiveram valores de $r^2 \geq 0,60$ para os elementos As e Zn, $\geq 0,50$ para o Cu. Os restantes elementos apresentam r^2 próximo de 0,40, à exceção do Cd e Co que apresentam valores de r^2 não significativos ($p > 0,05$). As amostras da área urbana apresentam maioritariamente valores de r^2 não significativos ($p > 0,05$), à exceção dos elementos Cd e Co que têm valores de r^2 próximos de 0,40 e do Zn que apresenta um valor de r^2 de 0,17.

De notar que na área industrial e com exceção do Ni, a função empírica que combina a concentração “pseudo-total” de cada PTE com as propriedades do solo, permite obter estimativas mais significativas para a concentração nas plantas do que a partir dos resultados da extração de solo com 0,01 M CaCl_2 .

Capítulo 4

Discussão e conclusão

4. Discussão e conclusão

Relativamente à caracterização das amostras de solos nas duas áreas em estudo, no que diz respeito à variabilidade das principais propriedades do solo, observam-se claras diferenças nos solos das duas áreas em análise. Neste trabalho, observa-se que a mediana referente aos valores de pH é superior nos solos da área urbana. Alguns estudos (Biasoli *et al.*, 2006; Madrid *et al.*, 2006; Ajmone-Marsan *et al.*, 2008; Rodrigues *et al.*, 2009) descrevem que o ambiente urbano desempenha uma forte influência nas propriedades do solo, verificando-se geralmente um acréscimo para os valores de pH dos solos de áreas urbanas, como é verificado neste estudo. Este facto deve-se essencialmente às escorrências decorrentes da lixiviação de edifícios e superfícies impermeabilizadas que têm geralmente pH alcalino, levando deste modo a um aumento dos valores de pH nos solos urbanos (Madrid *et al.*, 2006). Os solos da área industrial apresentam valores de pH entre 4,4-5,8 e uma mediana de 4,9, valores concordantes com os de um estudo realizado no mesmo local no ano de 2009 (Reis *et al.*, 2009). Relativamente aos valores de pH para as duas profundidades analisadas, verifica-se que não existem diferenças significativas, assim como se observa também no estudo de Rodrigues *et al.*, 2009. A % de carbono orgânico é maior nos solos da área urbana, relativamente à área industrial o que poderá ter a ver com a variabilidade das práticas de fertilização, sendo que se tratam de solos cultivados. Os solos da área industrial apresentam uma mediana de 1,8% de carbono orgânico, valor semelhante ao obtido no estudo de Reis *et al.*, 2009 (2,1%). No caso da % de argilas, são verificados valores ligeiramente mais elevados para os solos da área industrial e que poderá ter a ver com a variabilidade geográfica da textura dos solos em Portugal. Para estas duas propriedades não foram verificadas diferenças significativas entre as duas profundidades analisadas. O mesmo se verificou no estudo de Rodrigues *et al.*, 2009.

As duas áreas em estudo são afetadas por diversas fontes de contaminação antropogénica, sendo possível observar o efeito destas fontes no conteúdo de diversos PTEs nos solos da área industrial (particularmente o As, Ba, Cd, Cu e Pb) e da área urbana (Cd, Cr, Co, Pb e Zn). As elevadas concentrações de alguns PTEs presentes nos solos da área industrial, são devidas à proximidade ao Complexo Químico de Estarreja (inclui diversas indústrias químicas), que são as principais responsáveis por esta contaminação. Os solos E1, E2, E5 e E6 são os que apresentam concentrações mais elevadas dos vários PTEs em estudo,

devido à sua recolha ter sido realizada numa vala a céu aberto (Vala de S. Filipe), que durante alguns anos foi utilizada para a descarga de efluentes sem tratamento prévio de uma indústria de amoníaco (Reis *et al.*, 2009). Relativamente às amostras de solos urbanos, alguns estudos (Biasoli *et al.*, 2006; Madrid *et al.*, 2006; Ajmone-Marsan *et al.*, 2008; Rodrigues *et al.*, 2009), indicam que o Cu, Pb e Zn são os elementos que apresentam concentrações mais elevadas nestes solos. A presença de concentrações mais elevadas destes PTEs deve-se em grande parte a fatores antropogénicos, como o intenso tráfego rodoviário, as inúmeras indústrias nesta área (refinaria de óleo e indústrias químicas), e a proximidade à incineradora de resíduos municipais.

Relativamente ao conteúdo de PTEs disponível nos solos de ambas as áreas, observam-se valores de concentração inferiores a 1 mg kg^{-1} para a maioria dos elementos, o que indica que os elementos presentes nos solos se podem encontrar ligados à matéria orgânica ou podem estabelecer ligações a minerais presentes nos solos, como referido no estudo de Kalis *et al.*, 2007, obtendo-se deste modo uma reduzida concentração destes elementos na fase de solução do solo. No entanto, verifica-se que o Ba e o Zn em ambas as áreas apresentam uma concentração muito superior comparativamente aos restantes elementos, que é devida ao facto destes dois elementos apresentarem uma elevada mobilidade nos solos como descrito por Kabata-Pendias e Pendias, 2001 e Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007.

Os resultados da análise de regressão linear múltipla demonstraram que para os elementos As e Cu foi possível uma estimativa do seu conteúdo na solução do solo a partir da sua concentração total. Após a inclusão das propriedades do solo verifica-se que a disponibilidade do Cd e do Zn é afectada pelo pH do solo, uma vez que o valor de r^2 do modelo empírico aumenta pela inclusão desta variável. Outros elementos, como o As, Ba e o Zn também são afetados por esta propriedade. Uma possível explicação para o aumento da disponibilidade de PTEs com a diminuição do pH é o aumento da competição entre prótons e catiões metálicos pelas superfícies da matriz sólida que estão carregadas negativamente e que aumenta quando o pH diminui como descrito em estudos anteriores (Tipping *et al.*, 2003; Römkens *et al.*, 2004, 2009; Rieuwerts *et al.*, 2006; Degryse *et al.*, 2007). A inclusão do carbono orgânico promoveu um aumento nos coeficientes de correlação dos elementos Cu e Pb. Os coeficientes negativos obtidos para o carbono orgânico são devidos à capacidade de retenção destes metais pela matéria orgânica na

matriz sólida do solo (Sauvé *et al.*, 2000; Yin *et al.*, 2002; Tipping *et al.*, 2003; Römkens *et al.*, 2004; Rieuwerts *et al.*, 2006). O teor de argila apenas promoveu um incremento no valor de r^2 do elemento Ni. A razão aparente para este acréscimo ainda necessita de um estudo mais aprofundado, contudo verifica-se o mesmo em outros estudos já efetuados e que poderá estar relacionado com a formação de precipitados de Ni (Bonten *et al.*, 2008; Rodrigues *et al.*, 2010 (a)).

Quanto ao conteúdo de PTEs nas plantas das duas áreas em estudo, observaram-se concentrações elevadas dos elementos As, Cd, Cr e Pb, para algumas amostras de plantas da área industrial, bem como de Cd e Cr para as plantas da área urbana. É de salientar o facto das concentrações de As em todas as plantas recolhidas na área industrial, exceto 5, excederem o limite definido pela Diretiva Europeia para substâncias indesejáveis nas forragens para animais. Na área urbana, o limite legal para o As foi excedido em 1 amostra e o limite para o Cd foi excedido em 2 amostras de plantas. Além disto, o facto de o Cr ser um dos elementos em excesso nas plantas de ambas as áreas, pode ser devido à utilização de fertilizantes fosfatados, uma das principais fontes de contaminação deste elemento nos solos (Kabata-Pendias, 2001). Tendo em conta a toxicidade deste elemento, no futuro deverá fazer-se um estudo mais aprofundado da origem desta contaminação, em particular na área urbana, bem como uma avaliação da especiação deste elemento (nomeadamente avaliação da presença de Cr(III), tendencialmente mais imóvel nos solos e Cr(VI), tendencialmente mais móvel e mais tóxico). O processo de transferência solo-plantas no caso do Cr deverá também ser estudado em mais detalhe, uma vez que não foi possível obter com a abordagem seguida, funções empíricas que permitissem estimar a concentração do elemento nas plantas como função da sua concentração no solo.

Quanto ao estudo da relação existente entre o conteúdo total de PTEs nos solos e o conteúdo de PTEs nas plantas, observam-se correlações significativas para os elementos As, Ba, Cu, Pb e Zn para a área industrial. Contudo, na área urbana as correlações para os vários elementos em estudo geralmente não são significativas. O mesmo se verifica para o estudo da relação existente entre o conteúdo disponível de PTEs nos solos e o conteúdo de PTEs nas plantas. Nesta análise, observam-se correlações significativas para os elementos Ba e Zn na área industrial e para o Zn na área urbana. Uma possível explicação para as baixas correlações obtidas para os solos e plantas da área urbana é o facto de para a área urbana (por exemplo para o elemento Pb) a gama de concentração ser relativamente estreita (Pb:

de 0-400 mg kg⁻¹), comparativamente à observada na área industrial (> 500 mg kg⁻¹ de Pb).

Relativamente ao papel das propriedades do solo no conteúdo em PTEs nas plantas, conclui-se que os elementos Ba e Zn são afetados pelo pH do solo, o que se traduz num aumento dos valores de r^2 para os modelos empíricos. Os elementos As, Cd, Co e Ni também são afetados pelo pH do solo. Como já foi referido anteriormente, em solos onde a gama de pH está entre 3-7 ocorrem processos de competição catiónica, motivo pelo qual os catiões presentes na fase sólida do solo se encontrarão mais disponíveis para serem absorvidos pelas plantas (Rodrigues *et al.*, 2010 (b)). Contrariamente, o As apresenta com o pH coeficientes positivos, que podem ser explicados através da presença de espécies aniónicas destes elementos nos solos. A inclusão do teor de argilas, apenas promoveu um acréscimo do coeficiente de correlação do elemento Cr, embora ainda seja necessário desenvolver um estudo mais aprofundado que permita uma explicação mais clara para este resultado. É ainda de salientar que, nos casos em que a inclusão das propriedades do solo no modelo empírico não se traduz num acréscimo do valor de r^2 , ou se traduz apenas num acréscimo muito pequeno (no As este valor subiu apenas de 0,80 para 0,82 após a inclusão das propriedades do solo), poderão indicar que a transferência solo-planta de PTEs não se deve apenas à absorção destes pelas raízes e subsequente translocação para a parte aérea das plantas, mas também devido à adsorção de poeiras e partículas de solo na superfície das folhas das plantas.

Por fim, foi realizada a estimativa do conteúdo de PTEs nas plantas a partir da concentração de PTEs na solução do solo. Nesta análise observou-se que apenas os elementos As e Zn permitem uma boa estimativa do conteúdo nas plantas a partir da sua concentração disponível no solo.

A análise de regressão linear múltipla baseada na concentração total de PTEs e nas propriedades do solo permitiu, de uma forma geral, obter estimativas mais significativas das concentrações disponíveis e das concentrações nas plantas para os vários elementos em estudo.

Este estudo permitiu, assim, demonstrar a boa aplicabilidade dos modelos para estimar a transferência dos PTEs da fase sólida do solo para a fase de solução, bem como da fase sólida do solo para as plantas. Verifica-se a necessidade de proceder a um estudo mais aprofundado para entender a influência do teor de argilas na estimativa de PTEs na solução do solo e nas plantas. Este trabalho permitiu também fornecer informação sobre a

contaminação de solos urbanos em Portugal, mais concretamente no Grande Porto, com o intuito de avaliar se o conteúdo de PTEs existente nos solos e plantas da área urbana constituem um potencial risco para a saúde animal e humana. Tendo em consideração os valores obtidos, pode dizer-se que de momento o risco associado para a saúde animal (através da ingestão de forragens) é limitado a algumas amostras e alguns elementos (As, Cd e Cr). Contudo, tendo em conta a toxicidade destes PTEs e a possível expansão da urbanização e consequente aumento dos níveis de contaminação, torna-se necessário definir uma metodologia de monitorização futura da qualidade de forragens produzidas nesta área. Além disso, no futuro deverá também ser feito um estudo semelhante que inclua outros produtos hortícolas diretamente utilizados na alimentação pelo Homem, de forma a compreender se os níveis de PTEs observados nos solos (em particular os níveis de Cd, Cr e Pb) se refletem nas concentrações dos vegetais (como couve, alface ou espinafres) e se traduzem assim em potencial risco para a saúde humana.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

Abbasi, S.A., Abbasi, N., Soni, R., Heavy Metals in the Environment, 1998, First Edition, Mittal Publications, New Delhi.

Abrahams, P.W., Soils: their implications to human health, 2002, Science of the Total Environment, 291, 1–32.

Agarwal, S.K., Heavy Metal Pollution, 2009, APH Publishing Corporation, New Dehli.

Ajmone-Marsan, F., Biasioli, M., Organic and inorganic diffuse contamination in urban soils: the case of Torino (Italy), 2007, Journal of Environmental Monitoring, 9, 862-868.

Ajmone-Marsan, F., Biasoli, M., Kralj, T., Grčman, H., Davidson, C.M., Hursthouse, A.S., Madrid, L., Rodrigues, S., Metal in particle-size fractions of the soils of five European cities, 2008, Environmental Pollution, 152, 73-81.

Ajmone-Marsan, F., Biasioli, M., Trace elements in soil of urban areas, 2010, Water, Air & Soil Pollution, 213, 121-143.

Alloway, B.J., Heavy metals in soil, 1995, Blackie Academic & Professional, London.

Alonso, M.L., Benedito, J.L., Miranda, M., Castillo, C., Hernández, J., Shore, R.F., Arsenic, cadmium, lead, copper and zinc in cattle from Galicia, NW Spain, 2000, Science of the Total Environment, 246, 237-248.

Bacon, J.R., Davidson, C.M., Is there a future for sequential chemical extraction?, 2008, Analyst, 133, 25-46.

Biasoli, M., Barberies, R., Ajmone-Marsan, F., The influence of a large city on some soil properties and metals content, 2006, Science of the Total Environment, 356, 154-164.

Bonten, L.T.C., Groenenberg, J.E., Weng, L., Van Riemsdijk, W.H., Use of speciation and complexation models to estimate heavy metal sorption in soils, 2008, Geoderma, 146, 303–310.

Broadley, M.R., White, P.J., Hammond, J.P., Zelko, I., Lux, A., Zinc in plants, 2007, New Phytologist, 173, 677-702.

Brown, A.L., Increasing the utility of urban environmental quality information, 2003, Landscape and Urban Planning, 65, 85–93.

Brown, R.J.C., Milton, M.J.T., Analytical techniques for trace element analysis: Review, 2005, Trends in Analytical Chemistry, 24, 266-274.

Cai, Q., Long, M., Zhu, M., Zhou, Q., Zhang, L., Liu, J., Food chain transfer of cadmium and lead to cattle in a lead-zinc smelter in Guizhou, China, 2009, Environmental Pollution, 157, 3078-3082.

Chen, T., Zheng, Y., Lei, M., Huang, Z., Wu, H., Chen, H., Fan, K., Yu, K., Wu, X., Tian, Q., Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China, 2005, *Chemosphere*, 60, 542–551.

Chojnacka, K., Chojnacki, A., Górecka, H., Górecki, H., Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants, 2005, *Science of the Total Environment*, 337, 175– 182.

Costa, J.B., Caracterização e constituição do solo, 1999, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Dean, J.R., Methods for environmental trace analysis, 2003, John Wiley & Sons, New York.

Degryse, F., Broos, K., Smolders, E., Merckx, R., Soil solution concentration of Cd and Zn can be predicted with a CaCl_2 soil extract, 2003, *European Journal of Soil Science*, 54, 149-157.

Degryse, F., Vlassak, V., Smolders, E., Merckx, R. Mobilization of Cd upon acidification of agricultural soils: column study and field modelling, 2007, *European Journal of Soil Science*, 58, 152–165.

Domingues, H.L.B.R.C., Comportamento de Metais Pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) em Solos Tratados com Lamas Residuais Urbanas, 1999, Tese de Doutorado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Dudka, S., Piotrowska, M., Terelak, H., Transfer of cadmium, lead, and zinc from industrially contaminated soil to crops plants: A field study, 1996, *Environmental Pollution*, 94, 181-188.

Ellis, S., Mellor, A., Soils and environment, 1995, British Library, New York.

EC (European Commission), Directive 2002/32/EC of the European Parliament and of the Council of 7 May 2002 on undesirable substances in animal feed, 2002.

EPA, Method 200.8 - Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma – mass spectrometry, 1994, Revision 5.4, Environmental monitoring systems laboratory office of research and development, US Environmental Protection Agency, Cincinnati(a).

EPA, Method 6020 - Instrumento espectrómetro de massa com fonte indutiva de plasma (ICP-MS) aplicado na determinação de concentrações de sub- $\mu\text{g/L}$ de elementos em amostras de água, esgotos ou digestões, 1994 (b).

European Environment Agency, Urban sprawl in Europe - The ignored challenge, 2006, EEA Report No 10/2006, EEA, Copenhagen.

Fabietti, G., Biasioli, M., Barberis, R., Ajmone-Marsan, F., Soil contamination by organic and inorganic pollutants at the regional scale: the case of Piedmont, Italy, 2010, *Journal of Soils and Sediments*, 10, 290–300.

Franz, E., Romkens, P., Van Raamsdonk, L., Van der Fels-Klerx, I., A chain modeling approach to estimate the impact of soil cadmium pollution on human dietary exposure, 2008, *Journal of Food Protection*, 71, 12, 2504-2513.

Fuentes, A., Lloréns, M., Sáez, J., Soler, A., Aguilar, M.I., Ortuño, J.F., Meseguer, V.F., Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges, 2004, *Chemosphere*, 54, 1039-1047.

Gerrard, J., *Fundamentals of soils*, 2000, British Library, New York.

Ghariani, R.A., Gržetić, I., Antić, M., Mantić, S.N., Distribution and availability of potentially toxic metals in soil in central area of Belgrade, Serbia, 2010, *Environmental Chemistry Letters*, 8, 261–269.

Hennebruder, K., Wennrich, R., Mattusch, J., Stark, H.J., Engewald, W. Determination of gadolinium in river water by SPE preconcentration and ICP-MS, 2004, *Talanta*, 63, 309-316.

Hossack, I. Robertson, D., Tucker P., Hursthouse, A., Fyfe, C.A GIS and Web-based decision support tool for the management of urban soils, 2004, *Cybernetics and Systems: An International Journal*, 35, 499-509.

Inácio, M., Pereira, V., Pinto, M, The soil geochemical atlas of Portugal: overview and applications, 2008, *Journal of Geochemical Exploration*, 98, 22-33.

Instituto Nacional de Estatística (INE), www.ine.pt, acedido em Outubro de 2011.

ISO 10390, Chemical methods: Determination of pH, 1994, British Standards Institution, London.

ISO 10694, Chemical methods: Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementar analysis), 1995, British Standards Institution, London.

ISO 11466, Chemical methods: Extraction of trace elements soluble in *aqua regia*, 1995, British Standards Institution, London.

ISO 17294, Water quality: Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), 2005, British Standards Institution, London.

Kaasalainen, M., Yli-Halla, M., Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils, 2003, *Environmental Pollution*, 126, 225–233.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., *Trace Elements in soils and plants*, 2001, Second Edition, CRC Press Inc., London.

Kabata-Pendias, A., Soil-plant transfer elements – an environmental issue, 2004, *Geoderma*, 122, 143-149.

Kabata-Pendias, A., Sadurski, W., Elements and their compounds in the environment, 2004, Second Edition, Wiley-VCH, Weinheim.

Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., Trace elements from soils to human, 2007, Springer Berlin Heidelberg, New York.

Kalis, E.J.J., Temminghoff, E.J.M., Visser, A., Van Riemsdijk, W.H., Metal uptake by *Lolium Perenne* in contaminated soils using a four-step approach, 2007, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26, 335-345.

Kan, C.A., Meijer, G.A.L., The risk of contamination of food with toxic substances present in animal feed, 2007, *Animal Feed Science and Technology*, 113, 84-108.

Kasassi, A., Rakimbei, P., Karagiannidis, A., Zabaniotou, A., Tsiouvaras, K., Nastis, A., Tzafeiopoulou, K., Soil contamination by heavy metals: Measurements from a closed unlined landfill, 2008, *Bioresource Technology*, 99, 8578-8584.

Kelly, J., Thornton, I. Urban Geochemistry: A study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and non-industrial areas of Britain, 1996, *Applied Geochemistry*, 11, 363-370.

Krauss, M., Wolfgang, W., Kobza, J., Zech, W. Predicting heavy metal transfer from soil to plant: potential use of Freundlich-type functions, 2002, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 165, 3–8.

Lalor, G.C., Review of cadmium transfers from soil to humans and its health effects in the Jamaican environment, 2008, *Science of the Total Environment*, 400, 162-172.

Luo, X., Yu, S., Zhu, Y., Li, X., Trace metal contamination in urban soils of China, 2011, *Science of the Total Environment*, in press.

Madrid, L., Diaz-Barrientos, E., Madrid, F., Distribution of heavy metal contents of urban soils in parks of Seville, 2002, *Chemosphere*, 49, 1301–1308.

Madrid, L., Diaz-Barrientos, E., Ruiz-Cortez, E., Reinoso, R., Biasioli, M., Davison, C.M., Duarte, A.C., Grcman, H., Hossack, I., Hursthouse, A.S., Kralj, T., Ljung, K., Otabbong, E., Rodrigues, S., Urquhart, G.J., Ajmone-Marsan, F., Variability in concentrations of potentially toxic elements in urban parks from six European cities, 2006, *Journal of Environment Monitoring*, 8, 1158-1165.

Madrid, F., Reinoso, R., Florido, M.C., Barrientos, E.D., Ajmone-Marsan, F., Davidson, C.M., Madrid, L., Estimating the extractability of potentially toxic elements in urban soils: A comparison of several extracting solutions, 2007, *Environmental Pollution*, 147, 713-722.

Markiewicz-Patkowska, J., Hursthouse, A., Przybyla-Kij, H., The interaction of heavy metals with urban soils: sorption behavior of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed brownfield deposit, 2005, *Environment International*, 31, 513–521.

Manta, D.S., Angelone, M., Bellanca, A., Neri, R., Sprovieri, M., Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy, 2002, *Science of the Total Environment*, 300, 229–243.

Meers, E., Laing, G.D., Unamuno, V., Ruttens, A., Vangronsveld, J., Tack, F.M.G., Verloo, M.G., Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols, 2007, *Geoderma*, 141, 247–259 (a).

Meers, E., Samson, R., Tack, F.M.G., Ruttens, A., Vandegehuchte, M., Vangronsveld, J., Verloo, M.G., Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*, 2007, *Environmental and Experimental Botany*, 60, 385–396 (b).

Menzies, N.W., Donn, M.J., Kopittke, P.M., Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils, 2007, *Environmental Pollution*, 145, 121–130.

Miranda, M., López-Alonso, M., Castillo, C., Hernández, J., Benedito, J.L., Effects of moderate pollution on toxic and trace metals levels in calves from a polluted area of northern Spain, 2005, *Environment International*, 31, 542–548.

Nagajyoti, P.C., Lee, K.D., Sreekanth, T.V.M., Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review, 2010, *Environmental Chemistry Letters*, 8, 199–216.

Nan, Z., Li, J., Zhang, J., Cheng, G., Cadmium and zinc interactions and their transfer in soil-crop system under actual field conditions, 2002, *Science of the Total Environment*, 285, 187–195.

Nriagu, J., Boughanen, M., Linder, A., Howe, A., Grant, C., Rattray, R., Vutchkov, M., Lalor, G., Levels of As, Cd, Pb, Cu, Se and Zn in bovine kidneys and livers in Jamaica, 2009, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72, 564–571.

Pan, J., Plant, J., Voulvoulis, N., Oates, C., Ihlenfeld, C., Cadmium levels in Europe: implications for human health, 2010, *Environment Geochemistry Health*, 32, 1–12.

Paterson, E., Sanka M., Clark, L. Urban Soils as pollutant sinks – a case study from Aberdeen, Scotland, 1996, *Applied Geochemistry*, 11, 129–131.

Peijnenburg, W.J.G.M., Zablotskaja, M., Vijver, M.G., Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction, 2007, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67, 163–179.

Peralta-Videa, J.R., Lopez, M.L., Narayan, M., Saupe, G., Gardea-Torresdey, J., The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain, 2009, *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 41, 1665-1677.

Pinto, A.P., Mota, A.M., Varennes, A., Pinto, F.C., Influence of organic matter on the uptake of cadmium, zinc, copper and iron by sorghum plants, 2004, *Science of the Total Environment*, 326, 239–247.

Pueyo, M., Lopez-Sanchez, J.F., Rauret, G., Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils, 2004, *Analytica Chimica Acta*, 504, 217–226.

Rauret, G., Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment, 1998, *Talanta*, 46, 449-455.

Redjala, T., Sterckeman, T., Morel, J.L., Cadmium uptake by roots: Contribution of apoplast and of high- and low-affinity membrane transport systems, 2009, *Environmental and Experimental Botany*, 67, 235–242.

Reis, A.T., Rodrigues, S.M., Araújo, C., Coelho, J.P., Pereira, E., Duarte, A.C., Mercury contamination in the vicinity of a chlor-alkali plant and potential risks to local population, 2009, *Science of the Total Environment*, 407, 2689-2700.

Rieuwerts, J.S., Ashmore, M.R., Farago, M.E., Thornton, I., The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils, 2006, *Science of the Total Environment*, 366, 864–875.

Río-Celestino, M.D., Font, R., Moreno-Rojas, R., Haro-Bailón, A.D., Uptake of lead and zinc by wild plants growing on contaminated soils, 2006, *Industrial Crops and Products*, 24, 230–237.

Rodrigues, S.A.M., Avaliação da qualidade do solo urbano utilizando SIG, 2005, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro.

Rodrigues, S., Urquhart, G., Hossack, I., Pereira, M.E., Duarte, A.C., Davidson, C., Hursthouse, A., Tucker, P., Robertson, D., The influence of anthropogenic and natural geochemical factors on urban soil quality variability: a comparison between Glasgow, UK and Aveiro, Portugal, 2009, *Environmental Chemistry Letters*, 7, 141-148.

Rodrigues, S.M., Henriques, B., Ferreira da Silva, E., Pereira, M.E., Duarte, A.C., Römken, P.F.A.M., Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: Part I – The role of key soil properties in the variation of contaminants' reactivity, 2010, *Chemosphere*, 81, 1549–1559 (a).

Rodrigues, S.M., Henriques, B., Ferreira da Silva, E., Pereira, M.E., Duarte, A.C., Groenenberg, J.E., Römken, P.F.A.M., Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: Part II – Solid-solution partition relationships and ion activity in soil solutions, 2010, *Chemosphere*, 81, 1560–1570 (b).

Römken, P.F.A.M., Groenenberg, J.E., Bril, J., Vries, W., Derivation of Partition Equations to Calculate Heavy Metal Speciation and Solubility in Soils, 2004, *Alterra*, Wageningen, 305, 71.

Römken, P.F.A.M., Guo, H.Y., Chu, C.L., Liu, T.S., Chiang, C.F., Koopmans, G.F., Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: chemical extraction and solid–solution partitioning, 2009, *Journal of Soils Sediments*, 9, 216–228.

Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H.E., Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter, 2000, *Environmental Science & Technology*, 34, 1125–1131.

Schramel, O., Michalke, B., Kettrup, A., Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures, 2000, *Science of the Total Environment*, 263, 11–22.

Sutherland, R.S., Tack, F.M.G., Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure, 2002, *Analytica Chimica Acta*, 454, 249–257.

Thornton I. Metal contamination of soils in urban areas, In: P. Bullock and P.J. Gregory (Ed), *Soils in the Urban Environment*, 1991, Blackwell, London

Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M.R., Lofts, S., Hill, M.T.R., Farago, M.E., Thornton, I., The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales, 2003, *Environmental Pollution*, 125, 213– 225.

Vries, W., Römken, P.F.A.M., Schutze, G., Critical soil concentration of cadmium, lead, and mercury in view of health effects on humans and animals, 2007, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 191, 91–130.

Vogel, J., Heumann, K., Determination of heavy metal complexes with humic substances by HPLC/ICP-MS coupling using on-line isotope dilution technique, 1997, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 359, 438–441.

Vrščaj, B., Poggio, L., Ajmone Marsan, F., A method for soil environmental quality evaluation for management and planning in urban areas, 2008, *Landscape and Urban Planning*, 88, 81–94.

Xiu-Zhen, H., Dong-Mei, Z., De-Qian, H., Long, C., Hai-Lin, Z., Hui, W., Heavy Metal Transfer from Soil to Vegetable in Southern Jiangsu Province, China, 2009, *Pedosphere*, 19, 305–311.

Yadav, S.K., Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants, 2010, *South African Journal of Botany*, 76, 167-179.

Yin, Y., Impellitteri, C.A., You, S.J., Allen, H.E., The importance of organic matter distribution and extract soil: solution ratio on the desorption of heavy metals from soils, 2002, *Science of the Total Environment*, 287, 107–119.

Wei, B., Yang, L., A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China, 2010, *Microchemical Journal*, 94, 99-107.

Anexos

Tabela 1: Informação sobre os locais de amostragem - coordenadas GPS, uso dos solos, profundidade e amostras de solos e plantas recolhidas.

	Código da amostra de solo	Norte	Oeste	Uso do solo	Profundidade de amostragem	Código da amostra de planta	Tipo de planta	Espécie da planta
Norte de Portugal - Área urbana	Maia 1a	41°14.828	008°39.410	Agrícola	0-10 e 10-20 cm	Maia 1a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 1b	41°14.825	008°39.410			Maia 1b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 1c	41°14.822	008°39.409			Maia 1c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 2a	41°14.862	008°38.557			Maia 2a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 2b	41°14.859	008°38.555			Maia 2b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 2c	41°14.855	008°38.555			Maia 3a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 3a	41°12.971	008°40.774			Maia 3b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 3b	41°12.973	008°40.774			Maia 4a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 3c	41°12.975	008°40.773			Maia 4b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 4a	41°12.562	008°41.749			Maia 4c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 4b	41°12.566	008°41.750			Maia 5a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 4c	41°12.568	008°41.750			Maia 5c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 5a	41°12.614	008°41.445			Porto 1b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 5b	41°12.609	008°41.442			Maia 6a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 5c	41°12.610	008°41.442			Maia 6b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Porto 1a	41°11.367	008°36.595			Maia 6c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Porto 1b	41°11.360	008°36.591			Maia 7a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Porto 1c	41°11.353	008°36.590			Maia 7b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 6a	41°12.073	008°37.378			Maia 7c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 6b	41°12.071	008°37.379			Maia 8a	mostarda-castanha	<i>Brassica juncea</i>

Tabela 1 (Continuação): Informação sobre os locais de amostragem - coordenadas GPS, uso dos solos, profundidade e amostras de solos e plantas recolhidas.

	Código da amostra de solo	Norte	Oeste	Uso do solo	Profundidade de amostragem	Código da amostra de planta	Tipo de planta	Espécie da planta
Norte de Portugal - Área urbana	Maia 6c	41°12.072	008°37.377	Agrícola	0-10 e 10-20 cm	Maia 8b	mostarda-castanha	<i>Brassica juncea</i>
	Maia 7a	41°14.802	008°38.533			Maia 8c	mostarda-castanha	<i>Brassica juncea</i>
	Maia 7b	41°14.806	008°38.530			Maia 9a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 7c	41°14.805	008°38.527			Maia 9b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 8a	41°14.861	008°36.580			Maia 9c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 8b	41°14.859	008°38.578			Maia 10a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 8c	41°14.859	008°38.580			Maia 10b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 9a	41°14.623	008°38.312			Maia 10c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 9b	41°14.622	008°38.315			Maia 11a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 9c	41°14.621	008°38.319			Maia 11b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 10a	41°13.467	008°37.907			Maia 11d	mostarda-castanha	<i>Brassica juncea</i>
	Maia 10b	41°13.467	008°37.905			Maia 11e	mostarda-castanha	<i>Brassica juncea</i>
	Maia 10c	41°13.467	008°37.908			Maia 11f	mostarda-castanha	<i>Brassica juncea</i>
	Maia 11a	41°11.310	008°36.310			Maia 12a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 11b	41°11.309	008°36.309			Maia 12b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 11c	41°11.310	008°36.310			Maia 12c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Maia 11d	41°11.309	008°36.309			Maia 12d	mostarda-castanha	<i>Brassica juncea</i>
	Maia 11e	41°11.307	008°36.307			Maia 12e	mostarda-castanha	<i>Brassica juncea</i>
	Maia 11f	41°11.303	008°36.303			Maia 12f	mostarda-castanha	<i>Brassica juncea</i>
	Maia 12a	41°10.869	008°34.167					

Tabela 1 (Continuação): Informação sobre os locais de amostragem - coordenadas GPS, uso dos solos, profundidade e amostras de solos e plantas recolhidas.

	Código da amostra de solo	Norte	Oeste	Uso do solo	Profundidade de amostragem
Norte de Portugal - Área urbana	Maia 12b	41°10.867	008°34.167	Agrícola	0-10 e 10-20 cm
	Maia 12c	41°10.869	008°34.168		
	Maia 12d	41°10.865	008°34.170		
	Maia 12e	41°10.860	008°34.172		
	Maia 12f	41°10.863	008°34.172		

Tabela 1 (Continuação): Informação sobre os locais de amostragem - coordenadas GPS, uso dos solos, profundidade e amostras de solos e plantas recolhidas.

	Código da amostra de solo	Norte	Oeste	Uso do solo	Profundidade de amostragem	Código da amostra de planta	Tipo de planta	Espécie da planta
Centro de Portugal - Área industrial	Local1a	40°46.077	008°35.011	Agrícola	0-10 e 10-20 cm	Local1a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 1b	40°46.078	008°35.008			Local 1b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 1c	40°46.078	008°35.004			Local 1c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local2a	40°46.076	008°35.002			Local2a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 2b	40°46.074	008°35.007			Local 2b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 2c	40°46.073	008°35.010			Local 2c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local3a	40°46.039	008°35.144			Local3a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 3b	40°46.039	008°35.150			Local 3b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 3c	40°46.034	008°35.159			Local 3c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local4a	40°46.039	008°35.146			Local4a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 4b	40°46.039	008°35.151			Local 4b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 4c	40°46.035	008°35.160			Local 4c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local5a	40°46.082	008°34.991			Local5a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 5b	40°46.081	008°34.988			Local 5b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 5c	40°46.081	008°34.987			Local 5c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local6a	40°46.089	008°34.950			Local6a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 6b	40°46.091	008°34.949			Local 6b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 6c	40°46.091	008°34.947			Local 6c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local7a	40°46.103	008°34.900			Local7a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 7b	40°46.104	008°34.898			Local 7b	azevém	<i>Lolium perenne</i>

Tabela 1 (Continuação): Informação sobre os locais de amostragem - coordenadas GPS, uso dos solos, profundidade e amostras de solos e plantas recolhidas.

	Código da amostra de solo	Norte	Oeste	Uso do solo	Profundidade de amostragem	Código da amostra de planta	Tipo de planta	Espécie da planta
Centro de Portugal – Área industrial	Local 7c	40°46.105	008°34.896	Agrícola	0-10 e 10-20 cm	Local 7c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local8a	40°46.115	008°34.854			Local8a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 8b	40°46.117	008°34.850			Local 8b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 8c	40°46.118	008°34.848			Local 8c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local9a	40°46.130	008°34.799			Local9a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 9b	40°46.130	008°34.797			Local 9b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 9c	40°46.131	008°34.794			Local 9c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local10a	40°46.143	008°34.752			Local10a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 10b	40°46.143	008°34.750			Local 10b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 10c	40°46.145	008°34.747			Local 10c	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local11a	40°46.143	008°34.750			Local11a	mostarda-castanha	<i>Brassica juncea</i>
	Local 11b	40°46.144	008°34.754			Local 11b	mostarda-castanha	<i>Brassica juncea</i>
	Local 11c	40°46.144	008°34.756			Local 11c	mostarda-castanha	<i>Brassica juncea</i>
	Local12a	40°46.036	008°35.156			Local 11c-r	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 12b	40°46.035	008°35.159			Local12a	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 12c	40°46.034	008°35.163			Local 12b	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local13a	40°46.119	008°35.052			Local 12c-1	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 13b	40°46.111	008°35.052			Local 12c-2	azevém	<i>Lolium perenne</i>
	Local 13c	40°46.114	008°35.055			Local 13b	mostarda-castanha	<i>Brassica juncea</i>

Tabela 2 – Propriedades dos solos da área industrial.

Amostras (0-10 cm)	Propriedades do solo		
	pH (CaCl ₂)	% C org.	Argilas
	Média	Média	% <0,002 mm
E 1a	5,8	4,8	6,2
E 1b	5,5	6,4	5,0
E 1c	5,4	4,5	4,2
E 2a	5,0	2,1	3,1
E 2b	5,0	2,6	5,9
E 2c	5,1	2,5	3,9
E 3a	5,0	1,8	2,8
E 3b	5,8	3,2	4,0
E 3c	5,3	2,8	5,5
E 4a	4,8	1,1	3,2
E 4b	5,1	1,0	4,3
E 4c	5,2	1,4	4,6
E 5a	4,7	2,0	2,9
E 5b	4,7	2,0	9,6
E 5c	4,5	1,9	10
E 6a	4,8	1,6	2,4
E 6b	4,9	1,7	2,2
E 6c	4,9	1,6	2,2
E 7a	4,6	2,2	6,2
E 7b	4,6	2,1	2,6
E 7c	4,8	2,0	2,9
E 8a	4,5	1,8	5,8
E 8b	4,6	1,9	4,5
E 8c	4,8	2,0	4,4
E 9a	4,6	1,7	2,8
E 9b	4,6	1,6	11
E 9c	4,9	1,7	3,2
E 10a	4,7	1,6	3,8
E 10b	4,8	1,8	3,6
E 10c	4,7	1,2	4,0
E 11a	4,5	1,2	3,7
E 11b	4,5	1,4	4,4
E 11c	4,7	1,8	3,6
E 12a	5,4	1,3	5,8
E 12b	5,5	1,5	2,1
E 12c	5,4	1,6	4,4
E 13a	5,4	1,1	2,6
E 13b	5,4	2,0	3,1
E 13c	5,1	2,7	2,2

Tabela 2 (Continuação) - Propriedades dos solos da área industrial.

Amostras (10-20 cm)	Propriedades do solo		
	pH (CaCl ₂)	% C org.	Argilas
	Média	Média	% <0,002 mm
E 1a	5,7	0,1	1,4
E 1b	5,4	0,2	1,9
E 1c	4,9	0,4	4,1
E 2a	5,0	2,6	4,2
E 2b	4,9	2,2	5,3
E 2c	4,8	2,6	4,3
E 3a	5,1	0,9	2,5
E 3b	5,7	1,8	3,4
E 3c	5,4	2,0	2,6
E 4a	5,0	1,4	5,3
E 4b	5,1	1,3	6,5
E 4c	5,5	1,2	4,7
E 5a	4,6	1,8	3,4
E 5b	4,7	1,8	11
E 5c	4,7	2,0	7,1
E 6a	4,8	1,6	2,7
E 6b	4,9	1,7	2,1
E 6c	4,8	1,7	1,9
E 7a	4,6	1,5	4,5
E 7b	4,5	1,6	7,9
E 7c	4,7	1,9	6,7
E 8a	4,5	1,5	3,7
E 8b	4,6	1,7	4,0
E 8c	4,6	1,6	3,5
E 9a	4,4	1,4	7,6
E 9b	4,4	1,3	3,6
E 9c	4,6	1,5	7,3
E 10a	4,5	1,4	4,9
E 10b	4,5	1,5	3,9
E 10c	4,6	1,1	4,5
E 11a	4,4	1,4	7,9
E 11b	4,5	1,4	2,9
E 11c	4,4	1,9	2,6
E 12a	5,5	1,6	2,8
E 12b	5,3	1,3	2,8
E 12c	5,5	1,6	3,5
E 13a	5,4	1,2	2,8
E 13b	5,4	1,6	2,7
E 13c	5,3	2,7	2,9

Tabela 3 – Propriedades dos solos da área urbana.

Amostras (0-10 cm)	Propriedades do solo		
	pH (CaCl ₂)	% C org.	Argilas
	Média	Média	% <0,002 mm
M 1a	5,2	11	2,8
M 1b	5,3	3,8	8,2
M 1c	4,7	4,7	7,5
M 2a	5,6	1,0	1,8
M 2b	5,2	0,9	2,7
M 2c	5,0	0,9	3,2
M 3a	5,1	2,2	2,2
M 3b	5,0	2,1	1,6
M 3c	5,7	1,9	2,4
M 4a	5,4	4,0	3,3
M 4b	4,9	5,0	1,9
M 4c	4,6	3,6	2,4
M 5a	7,2	4,8	2,2
M 5b	7,2	1,4	3,5
M 5c	7,1	1,0	1,6
P 1a	6,0	1,1	1,6
P 1b	4,8	0,6	2,2
P 1c	4,9	0,9	1,9
M 6a	6,3	2,0	1,9
M 6b	6,7	2,3	2,2
M 6c	6,1	0,6	3,6
M 7a	5,4	1,8	3,0
M 7b	5,3	2,0	2,5
M 7c	5,4	2,6	2,2
M 8a	5,6	2,3	3,5
M 8b	5,8	2,7	4,2
M 8c	5,5	2,5	1,8
M 9a	4,3	2,0	3,1
M 9b	4,5	1,6	1,8
M 9c	4,2	1,5	3,9
M 10a	5,9	2,5	3,4
M 10b	5,6	2,8	4,5
M 10c	5,7	4,4	3,4
M 11a	5,4	2,4	2,2
M 11b	5,4	2,6	6,7
M 11c	5,6	2,2	4,0
M 11d	5,4	2,5	5,5
M 11e	5,0	2,5	4,7
M 11f	4,9	3,6	3,5
M 12a	6,0	3,4	2,8
M 12b	5,6	3,0	3,2
M 12c	6,4	4,5	2,4
M 12d	5,6	2,6	4,0
M 12e	5,9	2,1	3,5
M 12f	5,5	2,4	3,4

Tabela 3 (Continuação) - Propriedades dos solos da área urbana.

Amostras (10-20 cm)	Propriedades do solo		
	pH (CaCl ₂)	% C org.	Argilas
	Média	Média	% <0,002 mm
M 1a	5,0	4,1	11
M 1b	5,0	4,6	7,0
M 1c	4,8	4,2	4,8
M 2a	5,6	0,9	3,2
M 2b	5,3	1,0	5,3
M 2c	5,1	1,2	2,7
M 3a	4,7	2,8	2,9
M 3b	5,0	1,9	2,2
M 3c	5,8	2,1	4,1
M 4a	5,1	4,6	2,2
M 4b	4,8	4,2	2,3
M 4c	4,4	3,0	2,8
M 5a	7,3	2,5	2,5
M 5b	7,3	2,5	3,7
M 5c	7,3	2,1	4,9
P 1a	4,7	0,7	2,0
P 1b	4,6	0,8	1,8
P 1c	4,9	0,6	2,4
M 6a	6,2	1,4	1,1
M 6b	6,8	0,2	1,6
M 6c	6,0	0,5	1,9
M 7a	5,4	1,8	1,7
M 7b	5,0	1,7	2,9
M 7c	5,5	2,7	6,0
M 8a	5,7	2,6	5,0
M 8b	5,8	2,7	3,7
M 8c	5,6	2,6	4,7
M 9a	4,7	2,0	5,1
M 9b	4,5	1,7	4,6
M 9c	4,5	1,4	5,6
M 10a	5,7	1,6	3,2
M 10b	5,3	2,0	3,5
M 10c	5,7	4,1	4,3
M 11a	5,4	2,4	3,6
M 11b	5,4	2,6	5,4
M 11c	5,7	2,4	6,2
M 11d	5,3	2,5	6,4
M 11e	5,1	3,2	7,4
M 11f	5,0	2,6	6,0
M 12a	6,1	3,8	3,7
M 12b	5,7	2,9	3,6
M 12c	6,1	3,8	3,4
M 12d	5,4	2,0	3,5
M 12e	5,9	1,8	2,9
M 12f	5,5	2,1	4,6

Tabela 4 – Concentração (mg kg⁻¹) pseudo-total dos 9 elementos estudados nos solos da área industrial.

Amostras (0-10 cm)	SOLOS (<i>aqua regia</i>)								
	As (mg kg ⁻¹)	Ba (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Co (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
E 1a	5446	464	2,6	7,9	31	587	37	1486	1512
E 1b	7237	552	3,0	7,8	39	764	50	1235	1384
E 1c	7555	331	3,0	8,7	38	725	58	1134	1559
E 2a	2619	755	2,8	7,6	25	499	19	1391	727
E 2b	2242	717	2,5	6,8	20	446	17	1267	681
E 2c	2141	741	2,7	6,3	22	453	17	1302	629
E 3a	82	51	0,5	5,2	13	29	12	55	187
E 3b	412	60	0,7	7,9	13	37	12	63	236
E 3c	152	60	0,8	4,6	14	38	10	69	162
E 4a	43	41	0,6	6,0	17	25	14	51	174
E 4b	41	42	0,6	6,0	17	23	13	47	165
E 4c	35	44	0,6	5,7	16	25	12	48	145
E 5a	3724	647	1,5	5,5	22	343	18	1012	475
E 5b	2635	428	1,1	3,5	14	218	12	617	290
E 5c	3223	561	1,3	4,9	20	296	18	879	408
E 6a	2837	562	1,0	5,8	24	222	17	871	407
E 6b	2685	517	1,0	5,1	19	200	14	795	381
E 6c	1825	353	0,8	5,3	18	154	14	576	316
E 7a	1426	127	0,7	5,7	19	135	18	234	245
E 7b	1323	115	0,9	6,4	19	122	19	206	244
E 7c	1424	124	1,0	6,4	19	121	19	233	263
E 8a	1361	94	0,9	6,9	20	126	22	176	241
E 8b	1427	101	0,9	6,7	19	141	24	197	254
E 8c	1573	119	1,2	7,2	19	152	27	227	282
E 9a	178	50	0,6	6,8	19	58	25	97	171
E 9b	90	47	0,7	6,7	12	45	20	76	161
E 9c	67	45	0,7	6,3	17	39	17	67	161
E 10a	65	45	0,5	6,2	20	52	23	74	139
E 10b	64	46	0,5	6,6	22	52	20	73	144
E 10c	61	44	0,5	6,4	26	47	20	70	134
E 11a	236	62	0,3	4,6	27	76	56	183	232
E 11b	221	56	0,4	4,3	26	82	55	181	215
E 11c	203	54	0,2	4,4	25	76	54	167	206
E 12a	40	46	0,7	5,6	17	25	14	48	140
E 12b	43	49	0,6	6,3	18	28	15	51	155
E 12c	48	53	0,5	5,4	17	32	14	56	166
E 13a	46	46	0,3	4,6	17	28	12	64	125
E 13b	39	44	0,4	4,8	16	33	11	50	138
E 13c	31	39	0,4	4,8	17	32	11	47	144

Tabela 4 (Continuação) – Concentração (mg kg⁻¹) pseudo-total dos 9 elementos estudados nos solos da área industrial.

Amostras (10-20 cm)	SOLOS (<i>aqua regia</i>)								
	As (mg kg ⁻¹)	Ba (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Co (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
E 1a	2169	431	1,0	2,3	13	192	8,5	1357	423
E 1b	2622	477	0,9	3,1	16	252	13	568	444
E 1c	2338	886	0,8	2,9	16	271	6,5	953	311
E 2a	2570	764	2,3	7,3	24	477	18	1339	706
E 2b	2849	888	2,7	7,4	25	528	20	1485	740
E 2c	2472	798	2,7	6,9	24	540	19	1450	694
E 3a	34	46	0,4	3,9	13	23	11	44	136
E 3b	162	49	0,6	3,7	13	35	11	62	168
E 3c	82	52	0,6	3,7	12	35	9,2	67	136
E 4a	42	40	0,7	6,1	16	24	13	45	168
E 4b	42	43	0,6	5,9	17	24	14	49	161
E 4c	34	43	0,6	5,1	6	22	12	44	140
E 5a	2418	457	1,3	4,6	19	270	15	751	368
E 5b	2460	457	1,2	4,5	18	253	15	721	326
E 5c	2669	500	1,2	4,2	18	250	15	768	333
E 6a	2973	556	1,0	5,5	20	227	15	882	404
E 6b	2814	569	1,1	5,4	20	215	14	853	399
E 6c	1808	338	0,8	4,8	17	148	13	502	285
E 7a	16	102	0,2	12	44	65	24	27	158
E 7b	15,	105	0,1	13	45	65	27	28	158
E 7c	16	99	0,1	11	45	61	26	27	147
E 8a	12	91	0,3	9,8	55	107	22	53	200
E 8b	12	92	0,2	9,1	52	107	20	48	200
E 8c	12	92	0,3	9,5	54	107	20	48	198
E 9a	137	48	0,7	6,5	19	53	23	85	161
E 9b	76	46	0,6	6,7	20	46	20	73	153
E 9c	58,	44	0,6	6,7	18	44	18	67	150
E 10a	72	49	0,6	6,6	22	59	25	85	147
E 10b	69	47	0,6	6,5	23	57	22	80	147
E 10c	64	46	0,5	6,4	27	50	21	75	130
E 11a	229	52	0,4	4,1	27	73	53	168	206
E 11b	212	50	0,4	4,2	25	78	52	168	192
E 11c	210	49	0,3	4,4	26	79	54	170	177
E 12a	36	45	0,5	5,4	17	25	14	45	143
E 12b	39,	49	0,6	5,7	17	26	14	49	144
E 12c	62	54	0,6	5,9	18	33	14	60	169
E 13a	39	39	0,3	4,9	16	28	11	69	116
E 13b	33	39	0,3	4,8	15	34	11	47	134
E 13c	33	43	0,3	4,7	18	32	12	48	147

Tabela 5 – Concentração (mg kg⁻¹) pseudo-total dos 9 elementos estudados nos solos da área urbana.

Amostras (0-10 cm)	SOLOS (<i>aqua regia</i>)								
	As (mg kg ⁻¹)	Ba (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Co (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
M 1a	7,2	115	0,2	8,0	40	35	17	34	108
M 1b	7,0	94	0,1	7,1	39	30	18	29	99
M 1c	8,2	99	0,1	7,4	43	32	19	27	105
M 2a	13	92	0,2	7,5	42	99	19	57	172
M 2b	13	95	0,3	7,7	40	105	19	62	176
M 2c	13	94	0,2	7,5	40	101	19	57	173
M 3a	13	162	1,1	2,9	16	90	11	122	305
M 3b	15	100	0,5	3,4	14	48	13	101	209
M 3c	15	179	0,7	3,8	16	242	14	179	309
M 4a	8,0	127	1,1	4,7	22	81	25	154	465
M 4b	6,4	67	0,3	2,6	13	37	8,9	81	193
M 4c	7,1	53	0,2	2,5	11	19	8,8	53	110
M 5a	15	100	0,8	3,5	17	63	28	146	252
M 5b	9,0	59	0,2	2,8	11	23	7,6	53	149
M 5c	13	68	0,2	3,8	15	33	9,3	50	172
P 1a	17	152	0,3	5,7	48	111	15	232	244
P 1b	31	192	0,4	7,4	89	248	21	415	283
P 1c	30	185	0,6	7,4	102	244	22	430	283
M 6a	15	39	< L.Q.	2,4	9	9,9	5,3	29	98
M 6b	24	51	0,1	2,1	12	12	5,4	36	92
M 6c	24	56	0,1	5,9	30	38	17	37	131
M 7a	17	107	0,1	13	49	66	27	32	173
M 7b	15	98	0,2	12	44	58	26	31	147
M 7c	15	97	0,2	12	47	55	26	29	148
M 8a	11	96	0,3	10	53	107	21	63	199
M 8b	12	95	0,3	10	54	110	21	55	209
M 8c	12	104	0,3	11	61	114	23	55	218
M 9a	16	70	< L.Q.	7,5	42	48	21	43	107
M 9b	16	71	0,1	8,1	41	49	24	43	112
M 9c	15	63	0,2	8,1	39	46	24	42	106
M 10a	17	106	0,2	7,9	54	44	18	53	207
M 10b	20	173	0,3	9,9	91	52	25	56	241
M 10c	20	105	0,5	9,4	71	62	17	82	404
M 11a	23	151	0,5	16	42	186	23	337	244
M 11b	23	150	0,5	16	43	179	23	333	231
M 11c	21	150	0,3	15	44	154	26	311	231
M 11d	23	152	0,4	16	44	180	24	325	235
M 11e	22	148	0,4	15	41	167	21	335	216
M 11f	23	146	0,3	15	41	173	21	318	202
M 12a	20	178	1,0	4,6	68	108	12	219	401
M 12b	18	153	1,0	4,2	36	76	10	193	327
M 12c	18	178	1,1	4,1	58	90	12	216	375
M 12d	18	130	1,0	4,0	109	83	10	204	295
M 12e	17	115	0,8	3,7	76	74	9,3	202	262
M 12f	17	120	0,7	3,8	91	80	10	200	282

Limite de quantificação (L.Q.): Cd = 0,01 mg kg⁻¹

Tabela 5 (Continuação) – Concentração (mg kg⁻¹) pseudo-total dos 9 elementos estudados nos solos da área urbana.

Amostras (10-20 cm)	SOLOS (<i>aqua regia</i>)								
	As (mg kg ⁻¹)	Ba (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Co (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
M 1a	6,7	99	< L.Q.	7,4	41	30	17	29	94
M 1b	7,5	88	< L.Q.	7,3	37	26	17	27	90
M 1c	8,0	100	0,1	7,5	43	29	20	27	100
M 2a	12	91	0,2	7,6	33	100	19	57	175
M 2b	13	98	0,3	7,7	41	115	19	71	180
M 2c	14	98	0,3	7,7	42	103	19	64	169
M 3a	13	159	0,6	3,0	15	93	89	136	342
M 3b	13	119	0,4	3,3	14	57	11	111	250
M 3c	15	161	0,7	3,5	16	95	12	171	320
M 4a	7,5	70	0,5	3,7	13	41	32	78	248
M 4b	6,8	48	0,2	2,3	11	20	7,9	47	137
M 4c	7,2	38	< L.Q.	2,2	10	7,1	7,6	26	71
M 5a	18	115	0,4	5,2	16	37	16	70	190
M 5b	13	64	0,2	3,0	12	22	7,9	58	148
M 5c	12	69	0,2	3,9	14	37	9,4	55	165
P 1a	24	159	0,4	7,1	49	175	21	342	246
P 1b	31	190	0,6	7,2	82	259	21	440	292
P 1c	30	196	0,5	7,4	107	251	22	434	282
M 6a	14	31	0,1	2,2	6,0	7,6	3,7	23	88
M 6b	34	63	< L.Q.	2,6	13	15	5,0	50	84
M 6c	25	68	0,2	6,4	32	43	19	38	144
M 7a	15	100	0,1	13	36	64	25	30	164
M 7b	15	105	0,2	12	45	63	26	29	157
M 7c	15	103	0,1	12	47	61	26	29	156
M 8a	12	96	0,2	10	56	107	21	58	206
M 8b	12	92	0,3	9,6	50	104	20	55	202
M 8c	12	102	0,2	11	61	116	24	56	225
M 9a	17	66	0,2	7,6	42	48	22	44	110
M 9b	16	63	0,1	7,7	41	48	24	44	108
M 9c	15	66	0,2	8,5	40	46	24	43	112
M 10a	21	140	0,3	9,8	75	49	21	54	209
M 10b	21	144	0,3	10	80	49	21	57	219
M 10c	21	105	0,4	10	77	69	18	90	409
M 11a	22	141	0,4	16	42	177	22	316	240
M 11b	22	145	0,4	16	41	178	22	324	221
M 11c	20	152	0,4	15	45	149	27	274	231
M 11d	23	148	0,3	15	42	181	21	328	229
M 11e	21	139	0,4	14	33	163	20	315	205
M 11f	24	150	0,4	16	43	190	21	347	216
M 12a	21	184	1,3	4,5	66	108	13	224	418
M 12b	20	154	1,2	4,2	40	87	12	205	343
M 12c	18	176	1,2	4,3	57	98	12	218	385
M 12d	18	130	0,6	4,0	110	84	12	195	286
M 12e	18	123	0,8	4,1	81	87	11	210	290
M 12f	18	124	0,8	4,1	97	82	11	198	284

* Limite de quantificação (L.Q.): Cd = 0,01 mg kg⁻¹

Tabela 6 – Concentração (mg kg^{-1}) disponível dos 9 elementos estudados nos solos da área industrial.

Amostras (0-10 cm)	SOLOS (0.01 M CaCl_2)								
	As (mg kg^{-1})	Ba (mg kg^{-1})	Cd (mg kg^{-1})	Co (mg kg^{-1})	Cr (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Ni (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})
E 1a	4,0	6,6	0,04	0,03	< L.Q.	0,3	0,2	0,03	26
E 1b	3,1	4,8	0,05	0,06	< L.Q.	0,4	0,2	0,03	28
E 1c	3,2	5,5	0,06	0,1	< L.Q.	0,3	0,3	0,04	42
E 2a	3,7	0,2	0,1	0,06	< L.Q.	0,7	0,2	0,2	23
E 2b	4,8	0,2	0,1	0,04	< L.Q.	0,5	0,2	0,2	21
E 2c	4,9	0,2	0,09	0,03	< L.Q.	0,5	0,2	0,2	19
E 3a	0,04	1,4	0,04	0,05	< L.Q.	0,04	0,07	0,02	3,8
E 3b	0,09	1,2	0,02	0,02	< L.Q.	0,06	0,03	0,002	1,1
E 3c	0,05	1,3	0,02	0,04	< L.Q.	0,04	0,03	0,01	1,3
E 4a	0,03	0,9	0,05	0,05	< L.Q.	0,04	0,1	0,01	3,8
E 4b	0,03	0,8	0,04	0,03	< L.Q.	0,04	0,07	0,01	2,0
E 4c	0,03	0,8	0,03	0,03	< L.Q.	0,04	0,06	0,01	1,5
E 5a	3,6	28	0,1	0,1	< L.Q.	0,6	0,4	0,4	23
E 5b	3,5	26	0,08	0,07	< L.Q.	0,5	0,3	0,4	19
E 5c	3,1	26	0,08	0,1	< L.Q.	0,5	0,3	0,4	18
E 6a	3,3	36	0,06	0,1	< L.Q.	0,3	0,2	0,3	17
E 6b	3,6	30	0,06	0,08	< L.Q.	0,2	0,2	0,2	16
E 6c	2,7	26	0,05	0,06	< L.Q.	0,2	0,1	0,2	11
E 7a	2,2	6,8	0,06	0,06	< L.Q.	0,2	0,2	0,09	11
E 7b	2,6	6,4	0,07	0,06	< L.Q.	0,2	0,2	0,07	12
E 7c	2,9	4,9	0,06	0,05	< L.Q.	0,1	0,2	0,03	11
E 8a	2,5	5,4	0,09	0,06	< L.Q.	0,2	0,4	0,05	14
E 8b	2,6	5,4	0,09	0,07	< L.Q.	0,2	0,4	0,07	15
E 8c	2,5	5,3	0,09	0,06	< L.Q.	0,2	0,4	0,05	14
E 9a	0,2	1,1	0,06	0,05	< L.Q.	0,07	0,3	0,03	5,8
E 9b	0,1	1,1	0,06	0,06	< L.Q.	0,06	0,2	0,02	5,2
E 9c	0,05	1,0	0,05	0,05	< L.Q.	0,05	0,2	0,01	4,5
E 10a	0,04	1,0	0,05	0,05	< L.Q.	0,05	0,2	0,01	3,8
E 10b	0,03	1,2	0,05	0,05	< L.Q.	0,06	0,2	0,02	3,6
E 10c	0,03	1,2	0,04	0,06	< L.Q.	0,06	0,2	0,02	3,5
E 11a	0,09	1,6	0,03	0,06	< L.Q.	0,06	0,5	0,07	6,9
E 11b	0,2	2,1	0,03	0,06	< L.Q.	0,07	0,8	0,1	11
E 11c	0,2	2,6	0,03	0,08	< L.Q.	0,1	0,9	0,1	12
E 12a	0,07	1,2	0,02	0,04	< L.Q.	0,05	0,2	0,03	4,1
E 12b	0,02	0,8	0,02	0,03	< L.Q.	0,04	0,04	0,01	0,7
E 12c	0,04	1,2	0,03	0,05	< L.Q.	0,04	0,06	0,01	1,2
E 13a	0,04	0,6	0,02	0,04	< L.Q.	0,04	0,04	0,01	1,2
E 13b	0,07	0,3	0,01	0,03	< L.Q.	0,05	0,04	0,003	1,3
E 13c	0,09	0,2	0,02	0,04	< L.Q.	0,06	0,05	0,003	2,2

Limite de quantificação (L.Q.): Cr = $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$

Tabela 6 (Continuação) – Concentração (mg kg^{-1}) disponível dos 9 elementos estudados nos solos da área industrial.

Amostras (10-20 cm)	SOLOS (0.01 M CaCl_2)								
	As (mg kg^{-1})	Ba (mg kg^{-1})	Cd (mg kg^{-1})	Co (mg kg^{-1})	Cr (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Ni (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})
E 1a	1,9	9,5	0,02	0,02	< L.Q.	0,08	0,06	0,04	7,4
E 1b	1,4	9,1	0,02	0,02	< L.Q.	0,1	0,08	0,04	7,1
E 1c	2,3	10	0,03	0,04	< L.Q.	0,2	0,09	0,2	7,8
E 2a	3,5	9,1	0,1	0,05	< L.Q.	0,7	0,2	0,3	20
E 2b	5,2	12	0,2	0,06	< L.Q.	0,8	0,3	0,3	26
E 2c	6,0	13	0,1	0,04	< L.Q.	0,8	0,3	0,3	24
E 3a	0,02	1,2	0,04	0,04	< L.Q.	0,03	0,04	0,02	1,6
E 3b	0,06	1,1	0,02	0,01	< L.Q.	0,04	0,02	0,01	0,7
E 3c	0,04	1,3	0,02	0,03	< L.Q.	0,04	0,02	0,02	0,8
E 4a	0,03	0,9	0,05	0,04	< L.Q.	0,04	0,08	0,01	3,0
E 4b	0,02	0,7	0,04	0,03	< L.Q.	0,04	0,06	0,01	1,4
E 4c	0,02	0,7	0,02	0,02	< L.Q.	0,03	0,03	0,004	0,7
E 5a	2,2	0,7	0,1	0,1	< L.Q.	0,7	0,4	0,6	19
E 5b	2,3	3,5	0,09	0,09	< L.Q.	0,5	0,3	0,4	16
E 5c	2,3	1,6	0,08	0,1	< L.Q.	0,5	0,3	0,5	16
E 6a	3,1	16	0,06	0,2	< L.Q.	0,3	0,2	0,4	17
E 6b	3,7	15	0,06	0,08	< L.Q.	0,3	0,2	0,3	17
E 6c	2,2	0,3	0,05	0,07	< L.Q.	0,2	0,2	0,2	13
E 7a	1,3	6,7	0,06	0,09	< L.Q.	0,2	0,2	0,1	9,4
E 7b	1,6	6,1	0,08	0,07	< L.Q.	0,2	0,3	0,09	12
E 7c	3,1	6,9	0,07	0,07	< L.Q.	0,2	0,2	0,08	11
E 8a	1,7	4,9	0,1	0,05	< L.Q.	0,2	0,4	0,07	13
E 8b	2,0	6,4	0,1	0,05	< L.Q.	0,3	0,5	0,08	14
E 8c	2,5	7,6	0,1	0,07	< L.Q.	0,3	0,6	0,07	17
E 9a	0,1	1,2	0,07	0,06	< L.Q.	0,07	0,3	0,04	5,0
E 9b	0,03	1,3	0,08	0,07	< L.Q.	0,06	0,3	0,03	4,9
E 9c	0,03	1,1	0,06	0,05	< L.Q.	0,05	0,2	0,02	4,8
E 10a	0,03	1,5	0,06	0,07	< L.Q.	0,08	0,3	0,05	3,9
E 10b	0,02	1,3	0,05	0,06	< L.Q.	0,06	0,3	0,03	3,3
E 10c	0,02	1,2	0,05	0,07	< L.Q.	0,06	0,3	0,04	3,1
E 11a	0,2	2,0	0,03	0,06	< L.Q.	0,07	0,8	0,2	9,2
E 11b	0,2	1,8	0,03	0,05	< L.Q.	0,07	0,7	0,1	8,0
E 11c	0,1	1,9	0,02	0,06	< L.Q.	0,09	0,6	0,2	6,7
E 12a	0,03	0,7	0,02	0,03	< L.Q.	0,03	0,03	0,004	0,5
E 12b	0,03	0,9	0,03	0,03	< L.Q.	0,03	0,04	0,01	0,7
E 12c	0,05	0,9	0,02	0,04	< L.Q.	0,04	0,04	0,01	0,9
E 13a	0,04	0,4	0,01	0,05	< L.Q.	0,05	0,04	0,01	0,9
E 13b	0,08	0,2	0,01	0,03	< L.Q.	0,05	0,03	0,002	1,3
E 13c	0,07	0,2	0,01	0,05	< L.Q.	0,06	0,04	0,002	1,7

* Limite de quantificação (L.Q.): Cr = $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$

Tabela 7 – Concentração (mg kg^{-1}) disponível dos 9 elementos estudados nos solos da área urbana.

Amostras (0-10 cm)	SOLOS (0.01 M CaCl_2)								
	As (mg kg^{-1})	Ba (mg kg^{-1})	Cd (mg kg^{-1})	Co (mg kg^{-1})	Cr (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Ni (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})
M 1a	< L.Q.	2,3	0,01	0,1	< L.Q.	0,07	0,06	0,01	0,5
M 1b	< L.Q.	2,1	0,01	0,07	< L.Q.	0,06	0,05	0,01	0,6
M 1c	< L.Q.	3,2	0,02	0,07	< L.Q.	0,05	0,09	0,02	0,8
M 2a	0,01	1,4	0,01	0,04	< L.Q.	0,1	0,05	0,003	0,7
M 2b	0,01	1,6	0,01	0,04	< L.Q.	0,1	0,08	0,01	1,6
M 2c	0,01	1,7	0,02	0,05	< L.Q.	0,1	0,1	0,01	2,4
M 3a	0,02	3,5	0,03	0,02	< L.Q.	0,06	0,09	0,01	8,0
M 3b	0,01	1,8	0,01	0,02	< L.Q.	0,03	0,09	0,01	3,4
M 3c	0,02	2,3	0,01	0,01	< L.Q.	0,09	0,05	0,01	2,0
M 4a	0,01	8,2	0,07	0,05	< L.Q.	0,09	0,4	0,03	18
M 4b	< L.Q.	5,2	0,04	0,08	< L.Q.	0,06	0,2	0,06	14
M 4c	< L.Q.	4,3	0,02	0,09	< L.Q.	0,04	0,3	0,1	7,4
M 5a	0,02	1,7	< L.Q.	0,01	< L.Q.	0,1	0,06	0,003	0,04
M 5b	0,02	0,7	< L.Q.	0,01	< L.Q.	0,05	< L.Q.	0,001	0,03
M 5c	< L.Q.	1,1	< L.Q.	0,01	< L.Q.	0,05	< L.Q.	< L.Q.	0,01
P 1a	0,06	1,8	< L.Q.	0,01	0,02	0,3	0,02	0,04	0,44
P 1b	0,02	5,8	0,03	0,05	0,02	0,3	0,2	0,2	7,2
P 1c	0,03	4,4	0,02	0,03	0,02	0,3	0,1	0,1	5,2
M 6a	0,01	0,6	< L.Q.	0,01	< L.Q.	0,05	0,01	0,002	0,07
M 6b	0,03	0,7	< L.Q.	0,01	< L.Q.	0,05	< L.Q.	< L.Q.	0,04
M 6c	< L.Q.	1,4	< L.Q.	0,02	< L.Q.	0,04	0,01	0,001	0,06
M 7a	0,01	1,6	0,01	0,08	< L.Q.	0,05	0,05	< L.Q.	0,7
M 7b	< L.Q.	1,9	0,01	0,08	< L.Q.	0,05	0,05	0,001	0,7
M 7c	0,02	1,8	0,01	0,1	< L.Q.	0,06	0,06	0,002	0,8
M 8a	0,02	0,2	0,01	0,01	< L.Q.	0,1	0,03	< L.Q.	0,7
M 8b	0,02	0,2	0,01	0,01	< L.Q.	0,1	0,03	0,01	0,9
M 8c	0,03	0,2	0,01	0,02	< L.Q.	0,1	0,04	< L.Q.	1,1
M 9a	< L.Q.	1,5	0,02	0,1	< L.Q.	0,07	0,1	0,03	1,4
M 9b	< L.Q.	2,1	0,02	0,07	< L.Q.	0,06	0,09	0,03	1,5
M 9c	< L.Q.	1,8	0,02	0,08	< L.Q.	0,06	0,1	0,04	1,6
M 10a	0,01	2,5	0,01	0,04	0,04	0,2	0,04	0,01	0,8
M 10b	< L.Q.	3,8	0,01	0,02	< L.Q.	0,04	0,03	0,003	0,9
M 10c	0,01	4,3	0,01	0,02	< L.Q.	0,06	0,03	0,005	4,3
M 11a	< L.Q.	5,2	0,02	0,04	< L.Q.	0,1	0,06	0,07	0,8
M 11b	< L.Q.	5,4	0,02	0,04	< L.Q.	0,1	0,07	0,08	1,0
M 11c	< L.Q.	5,0	0,01	0,02	< L.Q.	0,07	0,04	0,04	0,5
M 11d	< L.Q.	5,4	0,02	0,03	< L.Q.	0,1	0,07	0,08	1,1
M 11e	< L.Q.	6,7	0,03	0,04	< L.Q.	0,1	0,1	0,2	1,8
M 11f	< L.Q.	7,6	0,03	0,05	< L.Q.	0,1	0,1	0,2	2,1
M 12a	0,02	4,7	0,02	0,01	< L.Q.	0,09	0,03	0,005	1,5
M 12b	0,01	4,7	0,03	0,01	< L.Q.	0,07	0,04	0,01	2,6
M 12c	0,02	3,2	0,01	0,01	< L.Q.	0,1	0,02	0,005	0,7
M 12d	0,02	3,3	0,02	0,01	< L.Q.	0,08	0,04	0,01	1,8
M 12e	0,02	2,5	0,02	0,01	< L.Q.	0,07	0,04	0,01	1,2
M 12f	0,02	2,5	0,03	0,01	< L.Q.	0,07	0,08	0,01	2,7

* Limite de quantificação (L.Q.): As = $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$; Cd = $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$; Cr = $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$; Ni = $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$; Pb = $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$;

Tabela 7 (Continuação) – Concentração (mg kg^{-1}) disponível dos 9 elementos estudados nos solos da área urbana.

Amostras (10-20 cm)	SOLOS (0.01 M CaCl_2)								
	As (mg kg^{-1})	Ba (mg kg^{-1})	Cd (mg kg^{-1})	Co (mg kg^{-1})	Cr (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Ni (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})
M 1a	0,01	2,6	0,01	0,1	< L.Q.	0,06	0,07	0,01	0,4
M 1b	0,01	2,0	0,01	0,05	< L.Q.	0,09	0,05	0,01	0,5
M 1c	< L.Q.	2,5	0,01	0,04	< L.Q.	0,05	0,07	0,01	0,7
M 2a	0,01	2,0	0,01	0,05	< L.Q.	0,09	0,05	0,01	0,5
M 2b	< L.Q.	1,7	0,01	0,03	< L.Q.	0,1	0,06	0,01	1,0
M 2c	< L.Q.	1,8	0,02	0,04	< L.Q.	0,1	0,1	0,01	1,8
M 3a	0,01	3,8	0,04	0,04	< L.Q.	0,08	3	0,03	17
M 3b	0,01	1,6	0,01	0,02	< L.Q.	0,04	0,06	0,01	4,1
M 3c	0,01	1,4	0,01	0,01	< L.Q.	0,07	0,04	0,01	1,4
M 4a	< L.Q.	4,8	0,05	0,1	< L.Q.	0,06	1	0,03	12
M 4b	< L.Q.	2,9	0,02	0,05	< L.Q.	0,03	0,1	0,7	6,3
M 4c	< L.Q.	2,1	0,01	0,05	< L.Q.	0,02	0,2	0,04	2,2
M 5a	0,02	1,3	< L.Q.	0,01	< L.Q.	0,08	0,02	< L.Q.	0,02
M 5b	< L.Q.	0,8	< L.Q.	0,01	< L.Q.	0,04	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
M 5c	< L.Q.	1,1	< L.Q.	0,01	< L.Q.	0,04	< L.Q.	< L.Q.	0,01
P 1a	0,01	7	0,02	0,06	< L.Q.	0,3	0,1	0,3	5,1
P 1b	0,02	6,5	0,03	0,05	0,02	0,3	0,2	0,2	8,2
P 1c	0,03	4,5	0,02	0,03	0,03	0,3	0,1	0,1	5,3
M 6a	< L.Q.	0,5	< L.Q.	0,01	< L.Q.	0,03	< L.Q.	< L.Q.	0,02
M 6b	0,01	0,4	< L.Q.	0,01	< L.Q.	0,04	< L.Q.	< L.Q.	0,01
M 6c	< L.Q.	1,6	< L.Q.	0,02	< L.Q.	0,04	0,02	< L.Q.	0,05
M 7a	0,01	1,6	0,01	0,08	< L.Q.	0,05	0,05	< L.Q.	0,6
M 7b	0,02	1,9	0,01	0,2	< L.Q.	0,06	0,08	0,002	1,0
M 7c	0,05	1,1	0,01	0,2	< L.Q.	0,1	0,07	0,002	0,9
M 8a	0,02	0,2	0,01	0,01	< L.Q.	0,1	0,03	< L.Q.	0,6
M 8b	0,03	0,1	0,01	0,01	< L.Q.	0,1	0,03	< L.Q.	0,8
M 8c	0,03	0,2	0,01	0,02	< L.Q.	0,1	0,04	0,002	0,9
M 9a	< L.Q.	1,1	0,01	0,05	< L.Q.	0,05	0,05	0,01	0,7
M 9b	< L.Q.	1,3	0,01	0,05	< L.Q.	0,06	0,08	0,02	1,2
M 9c	< L.Q.	1,3	0,02	0,05	< L.Q.	0,05	0,09	0,02	1,7
M 10a	0,01	2,8	0,01	0,03	< L.Q.	0,07	0,03	0,004	0,7
M 10b	< L.Q.	3,5	0,02	0,03	< L.Q.	0,04	0,05	0,01	1,3
M 10c	0,01	4,3	0,01	0,01	< L.Q.	0,05	0,04	0,01	5,2
M 11a	< L.Q.	5,0	0,02	0,04	< L.Q.	0,1	0,06	0,07	1,0
M 11b	< L.Q.	5,2	0,02	0,04	< L.Q.	0,1	0,08	0,08	1,2
M 11c	< L.Q.	4,2	0,01	0,02	< L.Q.	0,09	0,03	0,04	0,5
M 11d	< L.Q.	5,3	0,02	0,03	< L.Q.	0,1	0,07	0,07	1,1
M 11e	< L.Q.	6,6	0,02	0,03	< L.Q.	0,1	0,1	0,1	1,7
M 11f	< L.Q.	7,3	0,02	0,04	< L.Q.	0,1	0,1	0,2	1,8
M 12a	0,03	4,7	0,02	0,01	< L.Q.	0,1	0,03	0,01	1,6
M 12b	0,02	4,8	0,04	0,01	< L.Q.	0,07	0,04	0,01	3,7
M 12c	0,02	3,0	0,02	0,01	< L.Q.	0,09	0,04	0,01	1,9
M 12d	0,02	2,8	0,03	0,01	< L.Q.	0,09	0,08	0,02	3,3
M 12e	0,02	2,3	0,02	0,01	< L.Q.	0,07	0,05	0,01	1,3
M 12f	0,02	2,4	0,03	0,01	< L.Q.	0,08	0,09	0,01	3,0

* Limite de quantificação (L.Q.): As = $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$; Cd = $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$; Cr = $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$; Ni = $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$; Pb = $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$; Zn = $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$.

Tabela 8 - Concentração (mg kg⁻¹) total de PTEs nas plantas da área industrial.

Amostras	PLANTAS (<i>aqua regia</i>)								
	As (mg kg ⁻¹)	Ba (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Co (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
E 1a	230	19	3,1	1,0	5,0	41	3,3	15	359
E 1b	223	26	3,8	1,3	4,7	51	3,5	17	406
E 1c	376	29	3,6	1,4	6,9	61	5,7	28	371
E 2a	93	52	0,9	1,2	23	46	12	58	404
E 2b	77	43	0,7	1,1	12	42	7,7	39	421
E 2c	99	50	0,7	1,0	13	48	7,1	60	203
E 3a	13	11	2,4	0,4	16	8,0	7,5	2,1	97
E 3b	61	13	1,7	2,2	20	9,8	10	4,1	96
E 3c	8,4	12	3,0	0,6	13	8,4	5,7	3,0	94
E 4a	7,2	9,4	0,5	0,5	4,8	23	3,0	3,7	99
E 4b	7,4	9,3	0,6	0,4	4,6	12	2,4	3,1	62
E 4c	7,9	8,6	0,5	0,4	5,4	15	2,8	3,3	61
E 5a	102	102	0,2	0,6	11	20	6,0	30	144
E 5b	105	99	0,3	0,8	54	21	22	27	182
E 5c	31	90	0,1	0,4	7,7	16	3,1	12	185
E 6a	79	90	0,3	1,1	9,7	25	6,0	26	314
E 6b	35	97	0,2	0,7	7,7	16	4,0	15	189
E 6c	26	62	0,3	0,4	5,2	14	3,1	10	203
E 7a	20	24	0,3	0,3	4,4	8,3	2,4	4,1	109
E 7b	40	20	0,3	0,6	6,0	13	3,3	6,6	166
E 7c	21	20	0,3	0,4	6,4	10	2,9	3,7	141
E 8a	47	18	0,6	0,7	23	18	12	7,7	189
E 8b	11	21	0,2	0,3	8,7	12	4,6	2,1	91
E 8c	72	36	1,2	1,0	46	22	22	12	187
E 9a	4,3	4,5	0,4	0,5	5,2	9,2	4,8	2,6	84
E 9b	6,8	13	0,5	0,7	30	13	14	5,1	77
E 9c	3,9	5,8	0,7	0,7	20	13	10	3,5	92
E 10a	5,2	9,0	0,5	0,6	13	12	7,9	5,6	79
E 10b	6,9	7,6	0,5	0,9	25	13	12	7,4	85
E 10c	4,0	7,0	0,4	0,8	19	13	9,9	4,3	125
E 11a	4,8	24	0,3	0,2	3,7	6,0	9,5	0,9	282
E 11b	5,0	20	0,3	0,3	4,5	9,6	20	1,4	353
E 11c	4,1	18	0,3	0,3	4,8	7,2	10	1,2	261
E 11cR	3,0	16	0,1	1,3	75	13	32	16	36
E12a	1,9	4,8	0,2	0,3	8,3	3,7	3,1	1,3	23
E 12b	1,7	3,5	0,1	0,2	6,6	3,2	2,0	1,5	16
E 12c1	1,1	3,9	0,2	0,2	4,6	3,3	1,4	1,2	17
E12c2	1,4	5,1	0,2	0,2	6,1	4,7	2,3	1,2	31
E13b	0,8	1,5	0,1	0,06	3,7	4,6	0,7	0,3	41

Tabela 9 - Concentração (mg kg⁻¹) total de PTEs nas plantas da área urbana.

Amostras	PLANTAS (<i>aqua regia</i>)								
	As (mg kg ⁻¹)	Ba (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Co (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
P1b	1,5	57	1,1	0,6	16	53	5,1	25	406
M1a	0,5	17	0,08	0,5	9,0	21	3,7	3,6	101
M1b	0,7	21	0,1	0,7	6,8	13	3,1	2,9	49
M 1c	2,1	34	0,4	0,8	36	31	8,6	23	163
M 2a	0,8	10	0,1	2,4	-----	16	12	2,2	59
M 2b	1,6	17	0,2	0,7	< L.Q.	22	4,3	4,3	72
M 3a	0,9	30	0,2	0,3	5,7	30	3,2	6,5	128
M 3b	0,9	20	0,1	0,4	18	20	8,5	6,1	112
M 4a	0,4	35	2,2	0,4	11	19	5,7	4,9	331
M 4b	0,6	43	0,6	0,8	15	21	7,1	11	174
M 4c	1,0	31	0,5	0,9	19	16	9,9	12	163
M 5a	1,1	18	0,2	0,2	9,1	19	4,0	7,8	90
M 5c	0,9	22	0,1	0,3	6,4	25	2,5	5,5	86
M 6a	1,8	23	0,1	0,3	13	8,5	4,8	2,2	71
M 6b	1,0	18	0,1	0,3	13	8,8	3,5	1,6	60
M 6c	0,4	26	0,2	0,2	7,8	6,8	2,8	1,0	62
M 7a	0,7	9	0,1	0,4	8,4	16	2,4	0,8	59
M 7b	0,4	12	0,03	0,5	10	13	2,3	0,5	53
M 7c	0,9	9,8	0,03	0,5	5,5	10	1,9	0,8	37
M 8a	0,8	26	0,2	0,2	4,2	13	1,9	0,9	64
M 8b	0,8	27	0,3	0,1	4,2	9,6	1,5	0,8	67
M 8c	0,4	17	0,2	0,1	6,6	7,9	1,8	0,5	60
M 9a	1,1	16	0,1	0,4	15	9,4	7,0	2,1	56
M 9b	0,7	19	0,2	0,4	7,1	8,8	4,0	1,8	61
M 9c	0,8	18	0,1	0,5	13	8,5	5,6	2,0	58
M 10a	0,4	6,7	0,1	0,1	2,9	9,2	1,0	0,9	31
M 10b	0,4	9,8	0,1	0,3	9,1	9,0	3,1	1,4	44
M 10c	1,4	21	0,3	0,7	13	14	5,0	5,2	155
M 11a	0,6	12	0,1	0,6	4,7	9,3	2,0	4,1	39
M 11b	0,8	15	0,1	0,5	4,6	11	1,8	6,0	42
M 11d	0,6	56	0,3	0,5	3,3	6,3	1,2	3,1	38
M 11e	0,3	57	0,2	0,3	3,6	5,9	1,3	1,9	38
M 11f	0,3	57	0,2	0,3	2,6	5,1	0,9	2,2	47
M 12a	0,5	21	0,5	0,2	6,4	15	2,4	5,6	125
M 12b	5,6	35	0,3	0,2	10	20	4,2	9,1	141
M 12c	0,6	26	0,4	0,1	4,5	19,	1,8	2,8	116
M 12d	0,5	27	0,3	0,1	2,9	7,3	1,6	1,0	94
M 12e	0,4	21	0,1	0,1	2,6	6,3	0,8	1,1	41
M 12f	1,3	21	0,2	0,03	3,7	4,0	1,2	1,2	85

* Limite de quantificação (L.Q.): Cr=0, 1 mg kg⁻¹.